

Röntgenstrukturanalyse und Bestimmung der absoluten Konfiguration von Naturstoffen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt
von
Volker Zabel
aus Buckow

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Röntgenstrukturanalyse und Bestimmung der absoluten Konfiguration von Naturstoffen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt
von
Volker Zabel
aus Buckow

Erster Bericht: Prof. Dr. G. Ruban

Zweiter Bericht: Prof. Dr. H. Dietrich



Mündliche Prüfung am 22.12.1976

Inhaltsverzeichnis	Seite
1 Einleitung	5
2 Theoretischer Teil	6
2.1 Das Phasenproblem	6
2.2 Direkte Methoden	10
2.2.1 Punktatome und normalisierte Strukturfaktoren	10
2.2.2 Invarianten und Seminvarianten	12
2.2.3 Festlegung des Nullpunktes	15
2.2.4 Die Σ_1 -Formeln	16
2.2.5 Die Tangensformel	17
2.2.6 Lösungsansätze bei direkten Methoden	19
2.2.6.1 Die symbolische Addition	19
2.2.6.2 Die "Multisolution" Methode	19
2.2.6.3 Die Analyse berechneter Cosinusinvarianten	20
2.2.6.4 Die Regel der größten Determinante	22
2.3 Die absolute Konfiguration	23
2.3.1 Anomale Streuung	23
2.3.2 Aufhebung des Friedel'schen Gesetzes	24
2.3.3 Die Ermittlung der absoluten Konfiguration	25
2.4 Das Torsionswinkel-Konzept	27
3 Praktischer Teil	29
3.1 Allgemeines	29
3.2 Die Kristallstrukturen	29
3.2.1 5-Acetoxy-6-methoxykawain	29
3.2.1.1 Überblick	29
3.2.1.2 Kristallographische Untersuchungen	30
3.2.1.3 Strukturbestimmung	30
3.2.1.4 Verfeinerung	41
3.2.1.5 Diskussion	42
3.2.2 Lactucin	46
3.2.2.1 Überblick	46
3.2.2.2 Kristallographische Untersuchungen	47
3.2.2.3 Strukturbestimmung	48
3.2.2.4 Verfeinerung	50
3.2.2.5 Diskussion	51

3.2.3	2 [Hexadi-in-(2.4)-yliden] 1.6-dioxa- spiro-(4.4)-nonadien-(3.7)-ol-(9)	55
3.2.3.1	Überblick	55
3.2.3.2	Kristallographische Untersuchungen	56
3.2.3.3	Strukturbestimmung	57
3.2.3.4	Verfeinerung	58
3.2.3.4	Diskussion	59
3.3	Bestimmung der absoluten Konfiguration	64
3.4	Zusammenfassung	71
4	Anhang : Tabellen	72
4.1	Atomparameter des 5-Acetoxy-6-methoxykawains	72
4.2	Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren	73
4.3	Bijvoet-Paare	82
4.4	Atomparameter des Lactucins	83
4.5	Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren	84
4.6	Bijvoet-Paare	91
4.7	Atomparameter des 2 [Hexadi-in-(2.4)-yliden] 1.6-dioxa-spiro-(4.4)-nonadien-(3.7)-ol-(9)	92
4.8	Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren	93
4.9	Bijvoet-Paare	100
5	Literaturverzeichnis	101

1. Einleitung

In den letzten 10 Jahren hat die Röntgenstrukturanalyse eine Belebung solchen Ausmaßes erlebt, die etwa nur der Ausbreitung von NMR-Methoden vergleichbar ist. Dieser Trend wurde hauptsächlich durch drei Tatsachen gefördert - durch die Entwicklung immer größerer und schnellerer Computer, der Einführung der Diffraktometer sowie der Verbreitung und Verbesserung der direkten Methoden.

Allein schon durch die Entwicklungen im Computerbereich konnte der Aufwand für die Rechenzeiten um mehrere Zehnerpotenzen erniedrigt werden. Die Diffraktometer gestatteten eine fast vollautomatische Messung und Auswertung der Daten. So konnte die Anzahl der ermittelten Schweratomstrukturen erheblich vergrößert werden. Da es jedoch nicht immer möglich oder wünschenswert ist, Schweratomderivate herzustellen, brachten die direkten Methoden zur Lösung von Leichtatomstrukturen einen weiteren merklichen Fortschritt.

Heute liegen Strukturdaten von etwa 30 000 Verbindungen vor, die über das "CAMBRIDGE FILE" ³² zugänglich sind. In dieser Datenbank liegt ein Potential für Vergleiche bestimmter Parameter von Strukturen sowie für theoretische Arbeiten, welches man gerade zu erfassen beginnt.

In der vorliegenden Arbeit sollte nun gezeigt werden, daß bei komplizierten organischen Verbindungen wie z.B. Naturstoffen eine Röntgenstrukturanalyse - sofern Kristalle erhältlich sind - schneller durchzuführen ist, als herkömmliche physikalisch-chemische Methoden es bisher gestatteten. Außerdem ist eine Röntgenstrukturanalyse auch eindeutig. Wenn man z.B. auf Interpretationsschwierigkeiten von Spektren wie beim Lactucin stößt, so bietet sich eine Röntgenstrukturanalyse von selbst an.

Neben der Klärung der Konfiguration sollte zusätzlich versucht werden, die absolute Stereochemie (absolute Konfiguration) der vorliegenden Leichtatomstrukturen zu klären. Hierbei diente nur der Sauerstoff als anomal streuendes Atom. Erfahrungen auf diesem Gebiet zu sammeln erschien als sehr nützlich, denn bisher sind etwa nur 35 absolute Konfigurationen von Leichtatomstrukturen bestimmt worden - hauptsächlich nach zwei verschiedenen Methoden.

Die vorliegenden Kristallstrukturen sollen Ausgangspunkte für weitere Strukturanalysen modifizierter Verbindungen sein. Vorhandene pharmakologische Wirkungen können dann vielleicht in eine Struktur - Wirkungs - Beziehung gebracht werden. Man kann auch durch Vergleiche mit ähnlichen Verbindungen, deren Strukturen bereits vorliegen, weiterreichende Aussagen treffen. Leider ist das "CAMBRIDGE FILE" noch nicht von diesem Institut aus im Rechnerverbund zugänglich, so daß dies zum augenblicklichen Zeitpunkt noch nicht möglich ist.

2. Theoretischer Teil

2.1 Das Phasenproblem

Der Inhalt der Elementarzelle eines Kristalls kann durch die Verteilungsfunktionen der Elektronendichte beschrieben werden. Die Maxima dieser Funktion geben die Lage der Atome in der Zelle an. Wegen der sich wiederholenden Natur des Kristallaufbaus kann die Verteilungsfunktion der Elektronendichte $\rho(\underline{r})$ als eine dreidimensionale Fourierreihe dargestellt werden:

$$\rho(\underline{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{H}} F_{\underline{H}} \exp(-2\pi i \underline{H} \cdot \underline{r}) \quad (1)$$

Die Koeffizienten

$$F_{\underline{H}} = |F_{\underline{H}}| \exp(i\varphi_{\underline{H}}) \quad (2)$$

sind die sogenannten Strukturfaktoren, $\underline{H}$ ist ein beliebiger Vektor im reziproken Gitter, $\underline{r}$ ein Ortsvektor zu einem beliebigen Punkt in der Elementarzelle und $\varphi_{\underline{H}}$ ist die Phase, die mit $\underline{F}_{\underline{H}}$ assoziiert ist.

Das Ziel einer Strukturanalyse besteht in der Ermittlung des Inhalts der Elementarzelle oder anders ausgedrückt in der Bestimmung der Elektronendichteverteilung. Wären die Koeffizienten $\underline{F}_{\underline{H}}$ der Fourierreihe direkt aus dem Experiment zugänglich, so könnte die Struktur eines beliebigen Kristalls gemäß Gleichung (1) berechnet werden. Unglücklicherweise sind jedoch nur die Intensitäten

$$I = \underline{F}_{\underline{H}} \cdot \underline{F}_{\underline{H}}^* = |\underline{F}_{\underline{H}}|^2 \quad (3)$$

und damit auch nur die absoluten Beträge der Strukturfaktoren zugänglich, nicht jedoch die Phasen. Diese experimentelle Einschränkung stellt das Phasenproblem in der Kristallographie dar. Die folgenden Punkte sollen nun darlegen, welche Betrachtungsweisen zur Lösung des Phasenproblems beitragen.

Obwohl es anfänglich so aussieht, als sei $\varrho(\underline{r})$ eine gänzlich unbekannte und beliebige Funktion, so ist das doch nicht der Fall. Die Elektronendichteverteilung kann als eine Summe von N verschiedenen atomaren Elektronendichten in der Elementarzelle aufgefaßt werden. Das kann durch Fourierinversion von Gleichung (1) beschrieben werden, wobei der Integralausdruck für den Fourierkoeffizienten auf die folgende Summe reduziert wird:

$$\underline{F}_{\underline{H}} = \sum_{j=1}^N f_{jH} \exp(2\pi i \underline{H} \cdot \underline{r}_j) \quad (4)$$

Hierbei ist f_{jH} der Atomformfaktor und $\underline{r}_j$ die Lage des Atoms j . N stellt die Anzahl der Atome in der Elementarzelle dar.

Die Überbestimmung und prinzipielle Lösbarkeit des Phasenproblems soll nun angedeutet werden. In Gleichung (4) sind

die Unbekannten die Phasen $\varphi_{\underline{H}}$ sowie die Atomlagen $\underline{r}_j$. Die bekannten Größen sind die absoluten Beträge der Strukturfaktoren sowie die Atomformfaktoren, die theoretisch berechnet und tabelliert worden sind ^{1c}. Die Phasen können durch Multiplizieren der Gleichung (4) mit der konjugiert Komplexen eliminiert werden:

$$|F_{\underline{H}}|^2 = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N f_{j_{\underline{H}}} \cdot f_{k_{\underline{H}}} \cdot \exp \left[2\pi i \underline{H} \cdot (\underline{r}_j - \underline{r}_k) \right] \quad (5)$$

Die einzigen unbekannten Größen im Gleichungssystem (5) sind die Atomkoordinaten in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle. Die anderen, symmetrieverwandten Atomlagen in der Elementarzelle erhält man durch Anwendung der Symmetrioperationen der entsprechenden Raumgruppe auf die der asymmetrischen Einheit.

Die Datensammlung bei einer Strukturanalyse liefert etwa 150 unabhängige Reflexintensitäten ($|F_{\underline{H}}|^2$) für jedes Nicht-Wasserstoffatom bei zentrosymmetrischen Kristallstrukturen. Etwa nur 75 Reflexe sind es für eine azentrische Struktur, da nur halb so viele symmetriebezogene Moleküle in der Elementarzelle vorhanden sind, bei gleicher Molekülgröße also das Zellvolumen nur halb so groß ist. Da jedes Atom drei Lageparameter besitzt, ist das Gleichungssystem (5) um einen Faktor 50 im zentrischen und um einen Faktor 25 im azentrischen Fall überbestimmt.

Natürlich enthalten die gemessenen $|F_{\underline{H}}|^2$ experimentelle Fehler, die je nach Experiment bis zu 20 % ausmachen können. Auch dürfen die berechneten Atomfaktoren Fehler bis zu einigen Prozent enthalten. Jedoch läßt die große Überbestimmung des Gleichungssystems (5) diese Fehler für die Bestimmung der Atomkoordinaten als relativ unwichtig erscheinen.

Das Gleichungssystem (4), das nur eine andere Form von (5) darstellt, enthält zusätzlich noch die unbekannten Phasen. Es erhebt sich nun die Frage nach der Lösbarkeit. Wenn man jedoch bedenkt, daß (4) komplexe Größen enthält, und es je eine Gleichung für den Realteil und den Imaginärteil gibt, so ist

die Lösbarkeit die gleiche wie bei (5). Die große Überbestimmung für die Atomlagen trifft also auch auf die Phasen zu. Dieses ist von erheblicher praktischer Bedeutung. Es ist häufig nämlich einfacher, die Phasen zu bestimmen und dann über Gleichung (1) die Atomlagen zu berechnen.

Die allgemein gängige Methode, die Atomparameter direkt zu ermitteln, führt über die Pattersonfunktion ², deren Maxima die interatomaren Vektoren darstellen. Sie stellt die Fourier-transformierte der Gleichung (5) dar:

$$P(\underline{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{H}} |F_{\underline{H}}|^2 \exp(-2\pi i \underline{H} \cdot \underline{r}) \quad (6)$$

Die Koeffizienten dieser Fourierreihe sind den gemessenen Röntgenintensitäten proportional, die Reihe kann also berechnet werden. Die Analyse dieser Funktion wird jedoch durch fehlende Auflösung der $N(N-1)$ interatomaren Vektoren (Abbrucheffect, Überlappung) sowie Fehler in den Daten erheblich erschwert. Komplexe Strukturen, die ein schweres Atom besitzen, können auf diese Art gelöst werden, da die interatomaren Vektoren, die das schwere Atom betreffen, identifiziert werden können. Die Lage des Schweratoms kann hieraus entnommen werden. Die Phasen, die nur mit dieser Lage berechnet werden, dienen dann als Ausgangssatz für die Strukturbestimmung.

Aus mehreren Gründen ist es jedoch nicht immer möglich oder wünschenswert, Schweratomderivate herzustellen. So wurde nach einer Lösung des Phasenproblems für Leichtatomstrukturen gesucht. Obwohl eigentlich PATTERSON das Konzept der Punktatome einführte - nur so ist eine einfache Beschreibung der interatomaren Vektoren möglich - wurde dieser Vorschlag erst fast 15 Jahre später wieder aufgegriffen ^{3,4} und führte zur Entwicklung der sogenannten direkten Methoden.

2.2 Direkte Methoden

2.2.1 Punktatome und normalisierte Strukturfaktoren

HARKER und KASPER erkannten die Vorteile, die durch Einführung der Punktatome entstanden. Algebraische Manipulationen führten zu den HARKER-KASPER-Ungleichungen³, deren Nützlichkeit durch die Lösung der Dekaboran-Kristallstruktur⁵ gezeigt wurde. Auch KARLE und KARLE⁴ schlugen auf Grund von Beugungsexperimenten an Gasen die Reduzierung auf Punktatome vor. KARLE und HAUPTMAN⁶ gaben einen kompletten Satz von Ungleichungen an. Sie zogen zusätzlich die mathematischen Konsequenzen aus der Tatsache, daß die Elektronendichte ja eine nicht - negative Funktion ist. Diese beiden Restriktionen erwiesen sich als sehr fruchtbar für die Entwicklung der direkten Methoden.

WILSON⁷ war der erste, der die gemessenen Intensitäten der Röntgenreflexe als statistische Größen betrachtete. Durch Anwendung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen auf die Strukturfaktoren bzw. auf deren absolute Größen ergaben sich Formeln zur Lösung des Phasenproblems parallel zu den algebraischen Methoden. Die Wahrscheinlichkeitsmethoden sind aber viel universeller, denn alle Ergebnisse, die auf algebraischem Weg abgeleitet wurden, können mit ihnen erhalten werden. Umgekehrt ist das nicht der Fall. Dennoch sind die algebraischen Methoden nicht ganz überflüssig, denn viele Probleme lassen sich wesentlich einfacher handhaben, als es die umständlichen und langwierigen Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen gestatten.

In den folgenden Abschnitten wird eine konzentrierte Zusammenfassung dessen gegeben, was sich in den letzten Jahren in Bezug auf die direkten Methoden als besonders wichtig herauskristallisiert hat. Die Reihenfolge entspricht nicht unbedingt der historischen Entwicklung.

Wird ein Realkristall mit kontinuierlicher Elektronendichte $\rho(\underline{r})$ durch einen idealisierten Kristall mit N nichtvibrierenden Punktatomen in der Elementarzelle beschrieben, so wird der Strukturfaktor $F_{\underline{H}}$ durch den normalisierten Strukturfaktor $E_{\underline{H}}$ ersetzt. Es gilt für die praktische Berechnung:

$$|E_{\underline{H}}|^2 = \frac{|F_{\underline{H}}|^2}{\varepsilon \sum_{j=1}^N f_{j\underline{H}}^2} \quad (7)$$

Hierbei ist ε ein Faktor, der den Auslöschungen, die durch die Raumgruppensymmetrie bedingt sind, Rechnung trägt. Für weitere theoretische Betrachtungen macht man noch folgende zusätzliche Vereinfachung. Man geht davon aus, daß sämtliche Atomformfaktoren in Abhängigkeit von $\sin\theta$ parallel verlaufen. Mit einem kleinen Fehler ist dann die Streukraft der Atome der Anzahl der Elektronen (Ordnungszahl) proportional. Die Gleichungen (2), (4) und (1) werden dann zu:

$$E_{\underline{H}} = |E_{\underline{H}}| \exp(i\varphi_{\underline{H}}) \quad (8)$$

$$E_{\underline{H}} = \frac{1}{\sqrt{\sigma_2}} \sum_{j=1}^N z_j \exp(2\pi i \underline{H} \cdot \underline{r}_j) \quad (9)$$

$$\left\langle E_{\underline{H}} \exp(-2\pi i \underline{H} \cdot \underline{r}) \right\rangle_{\underline{H}} = \frac{1}{\sqrt{\sigma_2}} \left\langle \sum_{j=1}^N z_j \exp(2\pi i \underline{H} \cdot (\underline{r}_j - \underline{r})) \right\rangle_{\underline{H}} \quad (10)$$

Hierbei ist z_j die Ordnungszahl und $\underline{r}_j$ ist der Ortsvektor des Atoms j ; σ_n ist durch folgende Beziehung definiert:

$$\sigma_n = \sum_{j=1}^N z_j^n \quad (11)$$

Gleichung (10) entspricht der Summengleichung (1). Da aber eine entsprechende Summengleichung mit $E_{\underline{H}}$ wegen $|E_{\underline{H}}| \nrightarrow 0$ und $\underline{H} \rightarrow \infty$ nicht konvergiert, wird (10) als Mittelung geschrieben. Wenn ein beliebiger Vektor $\underline{r}$ im direkten Raum

mit dem Ortsvektor $\underline{r}_j$ zusammenfällt, dann folgt:

$$\left\langle E_{\underline{H}} \exp(-2\pi i \underline{H} \cdot \underline{r}) \right\rangle_{\underline{H}} = \frac{z_j}{\sqrt{\sigma_2}} \quad \text{falls } \underline{r} = \underline{r}_j \quad (10a)$$

Andernfalls gilt:

$$\left\langle E_{\underline{H}} \exp(-2\pi i \underline{H} \cdot \underline{r}) \right\rangle_{\underline{H}} = 0 \quad \text{falls } \underline{r} \neq \underline{r}_j \quad (10b)$$

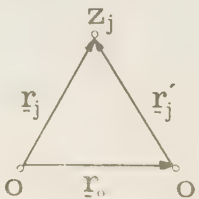
Eine "Punktelektronendichte" mit dem Gewicht z_j tritt also nur dort auf, wo auch ein Realatom liegt.

Gleichung (10) besagt, daß die normalisierten Strukturfaktoren $E_{\underline{H}}$ die Struktur bestimmen. Andererseits sagt Gleichung (9) jedoch nicht aus, daß die umgekehrte Aussage zutrifft. Die Ortsvektoren $\underline{r}_j$ hängen nämlich nicht nur von der Struktur ab, sondern auch von der Wahl eines Bezugspunktes, dem Nullpunkt. Die nach Gleichung (7) berechenbaren absoluten Beträge der normalisierten Strukturfaktoren $|E_{\underline{H}}|$ bestimmen die Struktur eindeutig, jedoch hängen die Phasen $\varphi_{\underline{H}}$ vom gewählten Nullpunkt ab. Diese Unabhängigkeit gewisser Größen von der Wahl des Nullpunktes führt zu den Strukturinvarianten und den Seminvarianten. Das einfachste Beispiel für Invarianten sind die absoluten Beträge der (normalisierten) Strukturfaktoren. Es gibt aber auch gewisse Phasen bzw. Phasenkombinationen, die in eine der beiden Kategorien einzuordnen sind.

2.2.2 Invarianten und Seminvarianten

Wenn man den Ursprung O nach O_1 verschiebt (Abb. 1) und der Ortsvektor in Bezug auf den ursprünglichen Nullpunkt $\underline{r}_O$ ist, wird der Ortsvektor $\underline{r}_j$ (bezogen auf den ursprünglichen Nullpunkt) ersetzt durch:

Abb. 1



$$\underline{r}'_j = \underline{r}_j - \underline{r}_O \quad (12)$$

Die Gleichung (9) wird dann ersetzt durch:

$$E_{\underline{H}}' = \frac{1}{\sqrt{\delta_2}} \sum_{j=1}^N z_j \exp(2\pi i \underline{H} \cdot \underline{r}_j') \quad (12a)$$

$$E_{\underline{H}}' = \frac{1}{\sqrt{\delta_2}} \sum_{j=1}^N z_j \exp(2\pi i \underline{H} \cdot (\underline{r}_j - \underline{r}_0)) \quad (12b)$$

$$E_{\underline{H}}' = \frac{\exp(-2\pi i \underline{H} \cdot \underline{r}_0)}{\sqrt{\delta_2}} \sum_{j=1}^N z_j \exp(2\pi i \underline{H} \cdot \underline{r}_j) \quad (12c)$$

Wegen Gleichung (9) ergibt sich:

$$E_{\underline{H}}' = E_{\underline{H}} \exp(-2\pi i \underline{H} \cdot \underline{r}_0), \quad |E_{\underline{H}}'| = |E_{\underline{H}}| \quad (13)$$

$$\varphi_{\underline{H}}' = \varphi_{\underline{H}} - 2\pi \underline{H} \cdot \underline{r}_0 \quad (14)$$

wobei $\varphi_{\underline{H}}$ die Phase des normalisierten Strukturfaktors $E_{\underline{H}}'$ in Bezug auf den neuen Nullpunkt ist. Betrachtet man eine beliebige Kombination beider Seiten der Gleichung (14) mit den ganzzahligen Koeffizienten $A_{\underline{H}}$ die eine Funktion von $\underline{H}$ sind,

$$\sum_{\underline{H}} A_{\underline{H}} \varphi_{\underline{H}}' = \sum_{\underline{H}} A_{\underline{H}} \varphi_{\underline{H}} - 2\pi \left(\sum_{\underline{H}} A_{\underline{H}} \cdot \underline{H} \right) \cdot \underline{r}_0 \quad (15)$$

so ergibt sich, falls

$$\sum_{\underline{H}} A_{\underline{H}} \cdot \underline{H} = 0 \quad (16)$$

$$\sum_{\underline{H}} A_{\underline{H}} \varphi_{\underline{H}}' = \sum_{\underline{H}} A_{\underline{H}} \varphi_{\underline{H}} \quad (17)$$

Welchen Wert auch $\underline{r}_0$ annimmt, die lineare Kombination (17) ist, falls (16) erfüllt ist, unabhängig von der Koordinatenverschiebung. Die Phasenkombination ist also eine Strukturinvariante, die nicht von der Raumgruppe abhängt.

In allen Raumgruppen - mit Ausnahme von P 1 - ist eine beliebige Wahl des Nullpunktes nicht möglich, wenn man sich an inter-

nationale Übereinkünfte hält und die Vorteile, die die Raumgruppensymmetrie bietet, ausnutzt. Durch die faktorisierte, durch Raumgruppensymmetrie vereinfachte Form des Ausdrucks für den Strukturfaktor^{1a} sind für den Vektor $\underline{r}_0$ nur begrenzte Werte möglich. Die Komponenten von $\underline{r}_0$ nehmen den Wert von 0 bzw. von einfachen Brüchen (z.B. 1/4, 1/2, 3/4) an oder können in manchen polaren Raumgruppen sogar ganz beliebig gewählt werden. Diese Werte sind auch tabelliert⁸. Geht man mit diesen begrenzten Werten von $\underline{r}_0$ in die Gleichungen (14) bzw. (15), so ergeben sich bestimmte Phasen und Phasenkombinationen:

$$2\pi \underline{H} \cdot \underline{r}_0 = 2\pi \cdot M \quad (18)$$

$$2\pi \left(\sum_{\underline{H}} A_{\underline{H}} \cdot \underline{H} \right) \cdot \underline{r}_0 = 2\pi \cdot M \quad (19)$$

M ist hierbei eine ganze Zahl. In den Gleichungen (14) und (15) tritt also eine Phasenverschiebung von $M \cdot 360^\circ$ auf, die vernachlässigt werden kann. Phasen bzw. Linearkombinationen von Phasen, die obige Bedingungen erfüllen, werden Seminvarianten genannt. Sie sind also nur "halb-invariant", was die Restriktion von $\underline{r}_0$ bedingt. Für die erlaubten Nullpunkte sind die Phasen konstant, sie verändern sich jedoch im Gegensatz zu den Invarianten bei einem beliebigen $\underline{r}_0$. Da $\underline{r}_0$ von der Raumgruppe abhängt, sind auch die Seminvarianten in den meisten Raumgruppen verschieden. Sie lassen sich jedoch in Gruppen zusammenfassen. Je nach Raumgruppe und einzelnen Komponenten des Vektors $\underline{r}_0$ haben die Komponenten (h, k, l) des seminvarianten Vektors $\underline{H}_S$ eine bestimmte Form, z.B. (h, k, l) ; (h + k, l) ; (l) ; (h + k + l) etc. Sie brauchen also nicht dreidimensional zu sein und können auch Kombinationen der Komponenten darstellen.

Die einzelnen Gruppen lassen sich sehr elegant mit der Modulgleichung

$$\underline{H}_S \equiv 0 \pmod{\underline{\omega}_S} \quad (20)$$

beschreiben, wobei $\underline{\omega}_S$ den sogenannten Modulusvektor mit 0

bis 3 Komponenten darstellt. Ein beliebiger reziproker Vektor $\underline{H}$ ist also nur dann eine Seminvariante, wenn seine Komponenten gemäß den entsprechenden Komponenten ω_i des Modulusvektors reduziert, identisch Null sind. Einzelne reziproke Vektoren, die Seminvarianten sind, liegen auf einem Übergitter des reziproken Gitters, welches durch den seminvarianten Vektor $\underline{H}_S$ definiert wird. Dieses Gitter stellt die Fouriertransformierte der erlaubten Nullpunkte dar. Die seminvarianten Vektoren wie auch die Modulusvektoren sind tabelliert^{8,9,10}. So kann man auf eine einfache und schnelle Art feststellen, ob ein beliebiger reziproker Vektor (Indextripel eines Reflexes) eine Seminvariante darstellt. Bei den Linearkombinationen gilt entsprechend dann:

$$\sum_{\underline{H}} A_{\underline{H}} \cdot \underline{H} \equiv 0 \pmod{\underline{\omega}_S} \quad (21)$$

2.2.3 Festlegung des Nullpunktes

Die Gleichung (9) hat gezeigt, daß die Ortsvektoren $\underline{r}_j$ von der Wahl des Nullpunktes abhängen. Er muß also festgelegt werden. Das erfolgt durch Zuordnung durch Symmetrie begrenzter und/oder unbegrenzter Größen für die Phasen einiger Reflexe. Die Seminvarianten kommen dafür nicht in Frage, da ihre Werte für die erlaubten Nullpunkte einzig und allein durch die Struktur bestimmt werden. Eine sorgfältige Analyse des Problems^{8,9} führte zu folgendem Ergebnis: Die Anzahl p der Komponenten des seminvarianten Modulusvektors, ω_i , die von Null verschieden ist, stellt auch die Anzahl der für die Nullpunktbestimmung notwendigen Reflexe dar. Diese Reflextripel müssen voneinander linear unabhängig reduziert sein. Das läßt sich durch folgende Determinante der Ordnung p ausdrücken:

$$\left| \underline{H}_i \pmod{\underline{\omega}_S} \right| = \pm 1 \quad i = 1 \text{ bis } p \quad (22)$$

In manchen Raumgruppen muß zusätzlich noch die enantiomorphe Form der Struktur bzw. die Richtung der polaren Achse definiert werden. Das erfolgt durch die Festsetzung einer invarianten oder seminvarianten Linearkombination, die entweder exakt bei 90° bzw. 270° oder möglichst nahe bei diesen Werten liegen soll. Die Werte von

genau 90° bzw. 270° lassen sich nur bei bestimmten Raumgruppen verwirklichen. Hierauf wird noch bei den entsprechenden Strukturbestimmungen eingegangen. Im günstigsten Fall können also die Phasen von vier Reflextripeln, gemäß den Raumgruppensymmetrien z.T. in Grenzen, frei zugeordnet werden. Der nächste Schritt führt nun zur Erweiterung dieses sogenannten "Ausgangssatzes" mit bekannten Phasen. Dieser Schritt ist besonders wichtig, wenn durch die Symmetrie einer Raumgruppe z.B. die Anzahl der frei wählbaren Phasen nur eins oder zwei beträgt.

2.2.4 Die Σ_1 -Formeln

Algebraische¹¹ und Wahrscheinlichkeitsmethoden¹² führten zu Formeln für zentrische Seminvarianten, den sogenannten Σ_1 -Formeln. Für ihre Ableitungen machte man sich die Tatsache zu Nutze, daß die Phasen symmetrieverwandter Reflexe in bestimmten Beziehungen zueinander stehen. Die Phasenbestimmung von zentrischen Reflexen ($\varphi_{H_s} = 0^\circ$ oder 180° , auch bei zentrischen Projektionen in azentrischen Raumgruppen!) läuft auf eine Vorzeichenbestimmung (+1 oder -1) des Exponentialfaktors in Gleichung (8) hinaus. Mit den Σ_1 -Formeln ist es nun möglich, E_{H_s} in Form von Absolutbeträgen, $|E_{H_s}|$, auszudrücken. Ist die Summe bzw. der Mittelwert positiv, so ist $\varphi_{H_s} = 0^\circ$, ist das Ergebnis negativ, so ist $\varphi_{H_s} = 180^\circ$!

Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen für diese Ausdrücke führten zu der hyperbolischen Tangensformel, die ein Maß für die Verlässlichkeit der mit den Σ_1 -Formeln ermittelten Phasen darstellt¹³:

$$P_+(E_{H_s}) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{E_{H_s} \cdot \sigma_3}{2\sigma_2^{3/2}} \Sigma_1\right) \quad (23)$$

Anwendungsbeispiele für Σ_1 -Formeln, die raumgruppenabhängig sind sowie für die hyperbolische Tangensformel finden sich im Abschnitt über die Strukturaufklärung des 5-Acetoxy-6-methoxykawains.

Wenn man nun eine Verlässlichkeitsgrenze von etwa 90% annimmt,

erhält man unter Umständen Aussagen über einige Phasen von zentrischen Seminvarianten. Diese Phasen fügt man den schon vorhandenen (Nullpunkt und eventuell Festlegung der enantiomorphen Form) hinzu. Damit ist der Ausgangssatz mit bekannten Phasen optimal ausgelegt. Der nächste Schritt besteht nun in der Expandierung dieser Ausgangsphasen auf etwa 10 - 15% der Gesamtphasen. Wie die Erfahrung gezeigt hat, reicht diese Menge aus, um die Atomkoordinaten zu erhalten.

2.2.5 Die Tangensformel

Wie schon erwähnt, ergaben sich sowohl aus Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen als auch mit algebraischen Methoden Formeln zur Berechnung von Phasen im zentrischen wie auch im azentrischen Fall. Die azentrischen Strukturen stellen ein größeres Problem dar. Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich azentrische Strukturen bearbeitet wurden, soll nur kurz auf diese eingegangen werden.

Gemäß Gleichung (16) ist

$$\varphi_{\underline{H}} + \varphi_{\underline{K}} + \varphi_{\underline{L}} = \psi \quad (24a)$$

$$\text{mit } \underline{H} + \underline{K} + \underline{L} = 0 \quad (24b)$$

eine Strukturinvariante, auch Triplett genannt. Der Wert der Summe wird nur von der Struktur bestimmt und hängt nicht von einzelnen Werten ab, die z.B. bei der Nullpunktwahl zugeordnet werden. Bei dieser Festsetzung können höchstens zwei Phasen eines Triplett zugeordnet werden, da wegen der Bedingung (24b) die dritte Phase dann linear abhängig ist. HAUPTMAN et al.¹⁴ leiteten die theoretische Verteilung der Cosinusinvarianten

$$\cos(\varphi_{\underline{H}} + \varphi_{\underline{K}} + \varphi_{\underline{L}}) = \cos \psi \quad (25)$$

als Funktion der entsprechenden Absolutbeträge der normalisierten Struktur faktoren ab. Es zeigte sich, daß bei großen absoluten Beträgen dieser Cosinus mit hoher Wahrscheinlichkeit +1 ist, bei kleineren $|\underline{E}_{\underline{H}}|$ sich jedoch von +1 häufiger unterscheidet. Unter der Voraussetzung, daß nur Triplett betrachten

werden, bei denen große $|E_{\underline{H}}|$ -Werte auftreten, gilt:

$$\cos(\varphi_{\underline{H}} + \varphi_{\underline{K}} + \varphi_{\underline{L}}) \approx +1 \quad (25a)$$

$$\varphi_{\underline{H}} \approx -(\varphi_{\underline{K}} + \varphi_{\underline{L}}) \quad (26)$$

Der reziproke Vektor $\underline{K}$ und damit auch $\varphi_{\underline{K}}$ kann in mehreren Beziehungen auftreten. Man kann dann mitteln und erhält (nach Umindizierung):

$$\varphi_{\underline{H}} \approx - \left\langle (\varphi_{\underline{K}} + \varphi_{-\underline{H}-\underline{K}}) \right\rangle_{\underline{K}} \quad (27)$$

Das ist die sogenannte "sum of angles"-Formel. Hieraus erhält man unter Berücksichtigung von Gleichung (8) und wegen

$$\exp(i\varphi) = \cos(\varphi) + i \cdot \sin(\varphi) \quad (28)$$

die Tangensformel¹⁵:

$$\tan \varphi_{\underline{H}} = \frac{-\sum_{\underline{K}} |E_{\underline{K}} E_{-\underline{H}-\underline{K}}| \sin(\varphi_{\underline{K}} + \varphi_{-\underline{H}-\underline{K}})}{\sum_{\underline{K}} |E_{\underline{K}} E_{-\underline{H}-\underline{K}}| \cos(\varphi_{\underline{K}} + \varphi_{-\underline{H}-\underline{K}})} \quad (29)$$

Mittels der beiden Gleichungen (27) und (29) ist es nun möglich, den Startsatz der Phasen zu expandieren. Heute benutzt man hauptsächlich die Tangensformel dazu. Mit dem Startsatz kann man nun direkt neue Phasen bis zu einer gewünschten Grenze berechnen und aus einer Strukturfaktorberechnung im Erfolgsfall alle oder einen Teil der Atomkoordinaten entnehmen. Das klappt aber nur unter günstigen Voraussetzungen, z.B. genügend Ausgangsphasen, günstige Raumgruppe, ausreichende und gute Daten usw. Auf die letzten beiden Punkte hat man gar keinen bzw. nur bedingt Einfluß. Die Zahl der Ausgangsphasen läßt sich aber noch unter gewissen Bedingungen erhöhen. Prinzipiell kann das auf vier verschiedenen Wegen erfolgen.

2.2.6 Lösungsansätze bei direkten Methoden

2.2.6.1 Die symbolische Addition

Die Reflexe, deren Phasen für den Nullpunkt und (wenn notwendig) die enantiomorphe Form der Struktur festgelegt werden können, unterliegen bestimmten, bereits erwähnten Kriterien. Zusätzlich sollen sie jedoch möglichst große Strukturfaktorbeträge besitzen, um Gleichungen (27) bzw. (29) wegen der Verteilung der Cosinusinvarianten als Funktion der Absolutbeträge mit hoher Wahrscheinlichkeit zu erfüllen. Außerdem sollen die einzelnen Reflexe in möglichst vielen Tripletts vorkommen. Beide Bedingungen sind oft gleichzeitig nicht gut zu erfüllen. Die neu errechneten Phasen haben dann zusätzlich wegen der kleinen Ausgangszahl von bekannten Phasen eine große Varianz¹⁶ oder ein Teil läßt sich wegen fehlender Triplettsinteraktionen gar nicht berechnen. Einige zusätzliche Phasenwinkel würden die Situation sehr verbessern, jedoch sind diese wegen linearer Abhängigkeit von bereits ausgewählten Phasen nicht frei wählbar. Diesen Phasen ordnet man Symbole¹⁶ zu und errechnet sich mit der Hand über Gleichung (27) neue Phasen. Hierbei tauchen natürlich weitere Symbole im Laufe des Prozesses auf. Nach einiger Zeit erhält man eine ganze Reihe von Beziehungen zwischen bekannten Phasen und den Symbolen. Aus diesen kann man einen Teil der Unbekannten errechnen, obwohl auch Widersprüche auftreten können. Im Allgemeinen ist es jedoch möglich, 10 - 20 Phasen Werte eindeutig zuzuordnen. Zusätzlich zu den ursprünglichen ca. 3 - 5 Phasen werden diese dann mittels der Tangensformel expandiert. Die Erfolgsquote ist nun sehr hoch.

2.2.6.2 Die "Multisolution" Methode

Im Gegensatz zur symbolischen Addition läßt sich die "Multisolution" Methode gut programmieren. Zusätzlich zu den bekannten Phasen weist man Reflexen, die große $|E_H|$ -Werte besitzen und in vielen Tripletts vorkommen, feste Werte für die Phasen zu. Die Phasen sind aber linear abhängig, also nicht frei wählbar. Aus diesem Grund permutiert man ihre Werte, z.B. 45° , 135° ,

225° und 315° . Damit ist sichergestellt, daß die Phase mit einem maximalen Fehler von 45° im richtigen Quadranten der komplexen Zahlenebene liegt. Für Phasen mit durch Symmetrie begrenzten Werten brauchen nur 2 Permutationen durchgeführt zu werden. Die Anzahl der Permutationen steigt mit steigender Phasenanzahl schnell an. Deswegen begnügt man sich mit 3 - 4 zusätzlichen Werten, eventuell auch Phasen zweidimensionaler Reflexe. Die Auswahl der relevanten Phasen erfolgt nach dem "Konvergenzprinzip" und findet im Programm MULTAN^{17,18,19} seine weitverbreitete Anwendung. Der Phasensatz für jede Permutation wird nun ebenfalls mit Hilfe der Tangens-Formel expandiert und zwar bis zu einer gewünschten Grenze für die $|E_H|$ -Werte. Für den expandierten Satz jeder Permutation müßte eigentlich eine Fouriersynthese gerechnet und analysiert werden. Auf Grund von Gütekriterien²⁰ läßt sich diese Anzahl jedoch auf 2 - 3 reduzieren. Die Lösung findet sich fast immer darunter.

Für kleine bis mittlere Strukturen ist dieses Verfahren äußerst erfolgreich; außerdem ist es bis zur Interpretation der Fouriersynthesen fast vollständig automatisiert. Bei größeren Molekülen jedoch (etwa ab 50 Atome) erfordern die Gegebenheiten mehr Phasen im Startsatz. Dieses erfordert wiederum mehr Permutation und immer größere Rechenzeiten. Deshalb wurde nach einer Alternative gesucht, um den Startsatz mit bekannten bzw. berechneten Phasen zu erweitern.

2.2.6.3 Die Analyse berechneter Cosinusinvarianten

Wenn die Invariante (24a) nur wahrscheinlich Null ist, bzw. der Cosinus +1, wäre es viel besser, die wahren Werte zu berechnen. KARLE und HAUPTMAN²¹ leiteten einen Ausdruck für $\cos(\varphi_H + \varphi_K + \varphi_L)$ nur als Funktion der absoluten Beträge der normalisierten Strukturaktoren ab. Diese mit algebraischen Methoden abgeleitete Beziehung ergab nur grobe Werte. Diese Ungenauigkeiten konnten durch neuere Entwicklungen mit Wahrscheinlichkeitsmethoden zum größten Teil von HAUPTMAN et al.

22,23 eliminiert werden. Die sogenannte MDKS-Formel diene als Hilfsmittel für eine Reihe von Strukturbestimmungen. Auch die Struktur des 5-Acetoxy-6-methoxykawains der vorliegenden Arbeit wurde mit ihrer Hilfe gelöst. Die Formel ist im Programm APHASE²⁴ wie folgt programmiert:

$$\cos(\varphi_{\underline{H}_1} + \varphi_{\underline{H}_2} + \varphi_{\underline{H}_3}) = M(D - KS) \quad (30)$$

$$\text{mit} \quad \underline{H}_1 + \underline{H}_2 + \underline{H}_3 = 0 \quad (31, 24b)$$

Hierbei ist:

$$\begin{aligned} D = & \left\langle \left[(|E_{-\underline{H}_3+\underline{H}}|^2 - 1) \left| \begin{array}{l} |E_{\underline{H}}\rangle |E_{\min}| \\ |E_{\underline{H}_1+\underline{H}}\rangle |E_{\min}| \end{array} \right. \right] \right. \\ & + \left[(|E_{-\underline{H}_2+\underline{H}}|^2 - 1) \left| \begin{array}{l} |E_{\underline{H}}\rangle |E_{\min}| \\ |E_{\underline{H}_3+\underline{H}}\rangle |E_{\min}| \end{array} \right. \right] \\ & + \left. \left[(|E_{-\underline{H}_1+\underline{H}}|^2 - 1) \left| \begin{array}{l} |E_{\underline{H}}\rangle |E_{\min}| \\ |E_{\underline{H}_2+\underline{H}}\rangle |E_{\min}| \end{array} \right. \right] \right\rangle_{\underline{H}} \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} S = & 2 \left\langle \left[(|E_{-\underline{H}_3+\underline{H}}|^2 - 1) \left| \begin{array}{l} |E_{\underline{H}}\rangle |E_{\min}| \end{array} \right. \right] \right. \\ & + \left[(|E_{-\underline{H}_2+\underline{H}}|^2 - 1) \left| \begin{array}{l} |E_{\underline{H}}\rangle |E_{\min}| \end{array} \right. \right] \\ & + \left. \left[(|E_{-\underline{H}_1+\underline{H}}|^2 - 1) \left| \begin{array}{l} |E_{\underline{H}}\rangle |E_{\min}| \end{array} \right. \right] \right\rangle_{\underline{H}} \end{aligned} \quad (33)$$

K und M sind Skalierungsfaktoren. Mit dieser Formel lassen sich nun die Triplettcosinusinvarianten berechnen. Auch diese Formel ergibt im Vergleich zu den richtigen Werten ebenfalls nur eine Annäherung. Jedoch zeigt sich, daß einige Gruppen von Invarianten genauer berechnet werden können als andere. Außerdem müssen wegen Symmetriebeziehungen zwischen einzelnen Phasen und durch Raumgruppensymmetrie bedingte Beschränkungen auf bestimmte Werte einige Cosinusinvarianten die Werte 1, 0 oder -1 haben. Sehr oft lassen sich diese recht schnell identifizieren.

Wenn nun zwei Phasen im Triplett sowie der Wert der Invariante bekannt sind, läßt sich die dritte Phase sofort bestimmen. Eine Anwendung und ausführliche Darlegung findet sich im Abschnitt über die Strukturbestimmung des 5-Acetoxy-6-methoxykawains.

Die Gleichung (16) stellt ein Polygon im reziproken Raum dar. Bis vor einigen Jahren beschäftigte man sich nur mit Triplets, also Dreiecken im reziproken Raum. Seit einiger Zeit werden auch Quartettbeziehungen

$$\varphi_{\underline{H}} + \varphi_{\underline{K}} + \varphi_{\underline{L}} + \varphi_{\underline{M}} = \phi \quad (34)$$

untersucht^{25,26}. Hierbei ergaben sich neue Einsichten und Formeln zur Phasenermittlung. In den Gleichungen (32) und (33) kommen Mittlungen über einen großen Teil des Datensatzes vor. Diese Mittlungen nehmen eine nicht unerhebliche Rechenzeit in Anspruch. Das Prinzip der "nested neighborhoods"²⁷ ergab Erkenntnisse, daß die Quartettinvarianten zu einem sehr großen Teil nur durch wenige Phasen bestimmt werden. Hier fallen also die Mittlungen über große Teile des Datensatzes fort. Die Rechenzeit nimmt sehr stark ab. Aus diesem Grund wird augenblicklich intensiv an diesen Quartettinvarianten gearbeitet.

2.2.6.4 Die Regel der größten Determinante

Aufbauend auf der KARLE-HAUPTMAN-Determinante leiteten TSOUCARIS et al.²⁸ die "maximum determinant rule" ab. Aus bekannten Strukturfaktoren ($|E_{\underline{H}}|$ und $\varphi_{\underline{H}}$) lassen sich Determinanten so konstruieren, daß nur ein Strukturfaktor unbekannt ist. Durch Maximierung dieser Determinante erhält man den wahrscheinlichsten Wert. Je größer die Ordnung der Determinante, desto wahrscheinlicher ist die Aussage. Diese großen Determinanten erfordern eine größere Anzahl bekannter Strukturfaktoren. Die "beste" Determinante läßt sich nicht immer auf eine einfache Art ermitteln. Außerdem steigen die Rechenzeiten an, so daß diese Methode nicht weiter verbreitete Anwendung gefunden hat.

2.3 Die absolute Konfiguration

Bei chemischen Verbindungen tritt oft wegen der Substitutionsart am tetraedrischen Kohlenstoffatom eine Spiegelisomerie auf. Sind vier verschiedene Liganden vorhanden - liegt also ein asymmetrisches C-Atom vor, so kommt es zur Bildung zweier enantiomerer Moleküle, kurz Enantiomerer. Zusätzlich tritt in den meisten Fällen auch noch optische Aktivität auf. Eine gruppentheoretische Behandlung ergibt, daß Enantiomerie dann auftritt, wenn das entsprechende Molekül weder Symmetrieebene noch ein Inversionszentrum besitzt, es also chiral ist. Das Fehlen von Rotationsachsen ist also keine notwendige Bedingung für das Auftreten Enantiomerer und optischer Aktivität (Beispiel: Allenderivate).

In vielen Fällen ist es interessant und oft sehr wichtig (z.B. bei Naturstoffen, bei denen man Rückschlüsse auf die biochemische Synthese und auf Wirkungsmechanismen ziehen kann), die absolute Konfiguration zu bestimmen. Es sollte also festgestellt werden, welches Enantiomere vorliegt. Dieses Problem ist erst durch die Arbeit von BIJVOET geklärt worden und zwar auf röntgenographischem Wege²⁹. Dabei erwies sich, daß die von Emil Fischer 1891 willkürlich angenommene absolute Konfiguration für den D-Glycerinaldehyd zufälligerweise die richtige ist. Erst später kamen andere Methoden wie ORD (Oktantenregel) chemischer Abbau und interne Vergleiche bekannter Gruppen hinzu.

2.3.1 Anomale Streuung

Betrachtet man Elektronen als Oszillatoren, die wegen ihrer Bindung an das Atom eine Eigenfrequenz besitzen, so ist der Formfaktor eine Funktion dieser Eigenfrequenz. Ist nun die Frequenz der einfallenden Röntgenstrahlen groß gegenüber dieser Eigenfrequenz, so streut das Elektron wie ein freies - also "normal". Wenn nun die Frequenz der einfallenden Röntgenstrah-

lung kleiner oder der Eigenfrequenz vergleichbar ist, so ergibt dies Resonanzeffekte, das Elektron streut "anomal".

Der Atomformfaktor kann folgendermaßen aufgegliedert werden:

$$f_{\text{total}} = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'' \quad (35)$$

Hierbei ist f_0 der Formfaktor bei sehr kleiner Röntgenstrahlenwellenlänge (große Frequenz), $\Delta f'$ bzw. $\Delta f''$ der reale und der imaginäre wellenlängenabhängige Teil des Formfaktors (man faßt auch die beiden Realteile f_0 und $\Delta f'$ zusammen und spricht dann vom Realteil f' der anomalen Streuung). Die Werte sind für die einzelnen Elemente und verschiedenen Wellenlängen tabelliert ^{1C,30}. $\Delta f'$ ist meistens negativ und $\Delta f''$ ist per definitionem positiv, es tritt also immer ein positiver Phasensprung von 90° auf!

2.3.2 Aufhebung des FRIEDEL'schen Gesetzes

Im Falle "normaler" Streuung ist der reziproke Raum immer zentrosymmetrisch, es gilt das Friedel'sche Gesetz:

$$|F_{\underline{H}}| = |F_{-\underline{H}}|, \quad \varphi_{\underline{H}} = -\varphi_{-\underline{H}} \quad (36)$$

Bei Vorhandensein mindestens eines anomal streuenden Atoms ist diese Beziehung für azentrische Strukturen nicht mehr erfüllt.

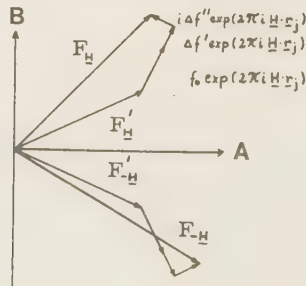


Abb. 2

$$F_{\underline{H}} = F_{\underline{H}}' + (f_0 + \Delta f' + i\Delta f'') \exp(2\pi i \underline{H} \cdot \underline{r}_j) \quad (37)$$

Dieses zeigt die Abb.2. F_H' stellt den Anteil der normal streuenden Atome zum Strukturfaktor dar. Die Größe von $\Delta f'$ und $\Delta f''$ hängt von der verwendeten Wellenlänge der Röntgenstrahlung ab. Je näher man an der Absorptionskante (Resonanzfrequenz) liegt, desto größer sind diese Werte. COSTER, KNOL und PRINS³¹ führten als erste Messungen zur Bestimmung der Unterschiede der Friedelpaare an ZnS durch. Erst BIJVOET et al.²⁹ erkannten jedoch die Möglichkeit der Bestimmung der absoluten Konfiguration.

Prinzipiell hat man eigentlich immer anomale Streuung bei den verwendeten Röntgenstrahlen ($\lambda = 0,5 - 2,0 \text{ \AA}$) vorliegen. Es ist nur eine Frage des Nachweises sehr kleiner Größen. Die ersten Absolutbestimmungen der Konfiguration wurden auf photographischem Weg durchgeführt. Ein Schweratom mit starker anomaler Streuung wurde bei diesen Messungen benutzt. Mit der Einführung des Diffraktometers konnten die gebeugten Röntgenstrahlen jedoch immer genauer gemessen werden. Es war also nur eine Frage der Zeit, wann die absolute Konfigurationsbestimmung von Leichtatomstrukturen durchgeführt werden würde.

Unter den heute bekannten Absolutkonfigurationen (Olga KENNARD's CAMBRIDGE FILE führt etwa 500 Bestimmungen auf³²) finden sich etwa 35, die auf der anomalen Streuung von Leichtatomen beruhen.

2.3.3 Die Ermittlung der absoluten Konfiguration

Für einen vorgegebenen, gemessenen Satz Intensitäten I_H wird die Struktur gelöst und verfeinert. Nach Abschluß aller Berechnungen liegt ein gut definiertes Modell für eine Kristallstruktur vor. Allerdings ist dieses Modell im azentrischen Fall noch nicht eindeutig, die wahre Struktur könnte die enantiomorphe Form sein. Aus diesem Grund sollten die Korrekturglieder $\Delta f'$ und $\Delta f''$ bereits in den Formfaktortabellen für die Verfeinerung enthalten sein. Man berechnet nun noch die Strukturfaktoren für das Spiegelisomere.

Ein Vergleich zwischen den gemessenen und für beide enantiomorphe Strukturen berechnete Strukturfaktoren gibt nun prinzipiell eine Unterscheidungsmöglichkeit. Man sucht sich etwa 10 bis 30 Friedelpaare heraus, für die $|I_{\underline{H}} - I_{-\underline{H}}|$ bzw. $||F_{\underline{H}}| - |F_{-\underline{H}}||$ möglichst groß ist und vergleicht sie mit den gemessenen Werten. Bei Schweratomen sind diese Differenzen groß genug, um eine eindeutige Aussage zu machen. Außerdem kann man die R-Werte des gesamten Datensatzes für beide Strukturen berechnen. Der Quotient kann dann mittels HAMILTON-Statistik³³ auf seine Signifikanz geprüft werden und so eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Strukturen getroffen werden. Eine oder beide Methoden sind bei Schweratomstrukturen völlig ausreichend. Bei Leichtatomstrukturen sieht die Sache etwas anders aus. Während sich bei schweren Atomen die sogenannten Bijvoet-Differenzen im Prozentbereich größer als 6 - 8 Prozent bewegen, liegen sie bei Leichtatomstrukturen zwischen 1 - 5 Prozent. Zusätzlich muß noch gesagt werden, daß wegen der nur geringen Abhängigkeit von $\Delta f''$ von θ diese Bijvoet-Differenzen nur bei Reflexen mit großen θ auftreten, sie also meistens relativ schwache Reflexe betreffen. Aus diesem Grund ist die Signifikanzgrenze besonders bei Leichtatomstrukturen relativ gering, denn die Zählraten der Messungen sind klein - die Standardabweichungen also groß. Ein direkter Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Werten dürfte hier eine Entscheidung erschweren. Dennoch konnten durch die Berechnung der beiden R-Werte und eine anschließende HAMILTON-Signifikanzanalyse eine Reihe von Absolutkonfigurationen bestimmt werden³⁴⁻³⁸. Wenn man aber bedenkt, daß insgesamt für den Zähler des Quotienten des einzelnen R-Wertes nur Differenzen von einigen Zehnteln bei einem Absolutbetrag von einigen Hunderten bis zu einigen Tausenden auftreten, so sind Zweifel bestimmt nicht unberechtigt. Eine bessere Unterscheidung der beiden Strukturen erscheint in einer Nachmessung von Bijvoet-Paaren mit großer Differenz bei erhöhter Meßzeit zu liegen. Hierbei kann die Meßzeit so gewählt werden, daß die Differenzen außerhalb des statistischen Fehlers liegen. Diese Nachmessung, zusätzlich zu den Hamilton-Tests, gibt eine sehr gute Signifikanz in Bezug auf die Bestimmung der absoluten Konfiguration.

Im Anschluß an die Kapitel über die einzelnen Kristallstrukturen folgt ein Abschnitt über diese Bestimmungen der absoluten Konfiguration der vorliegenden Leichtatomstrukturen mittels der Bijvoet-Methode.

2.4 Das Torsionswinkel-Konzept

Ein Molekül kann eindeutig nur durch ein dreidimensionales Modell beschrieben werden. Parameter, die dieses Modell bestimmen sind: Konstitution, Konfiguration, Bindungslängen, Bindungswinkel und Konformation. Diese Größen erhält man aus den Atomkoordinaten einer Kristallstrukturanalyse. Bei einer zweidimensionalen Darstellung eines Moleküls, wie es allgemein üblich ist, ergeben sich Schwierigkeiten bei der Abbildung der Konformation. Das trifft insbesondere auf komplizierte polycyclische Ringsysteme zu. Mit Hilfe des Torsionswinkels lassen sich nun diese einzelnen Konformationen sehr gut beschreiben, da gewisse Größen immer wieder auftauchen. Bei Ringsystemen z.B. lassen sich die einzelnen Ringe auf wenige Formen zurückführen. So ist ein Vergleich zwischen verschiedenen Ringen aus verschiedenen Molekülen möglich.

Die Darstellung dreier aufeinanderfolgender Bindungen wird am besten durch eine Newman-Projektion dargestellt. Diese erhält man durch Projektion auf eine Ebene senkrecht zur mittleren Bindung II (Abb. 3).

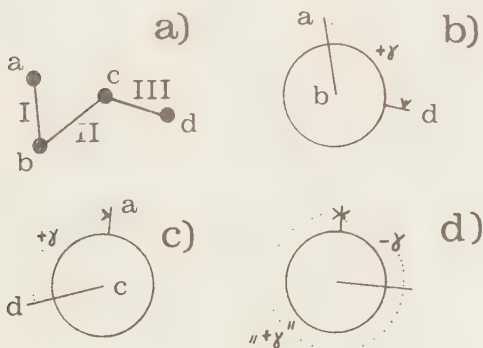
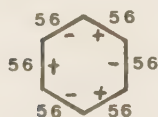


Abb. 3

Der Winkel γ , der durch die Projektionen der beiden Bindungen I und III auf diese Ebene definiert ist, wird Torsionswinkel genannt. Er ist positiv, wenn sich die vordere Bindung I durch Drehen im Uhrzeigersinn mit der hinteren Bindung III zur Deckung bringen läßt und negativ, wenn gegen den Uhrzeigersinn gedreht wird. Der Torsionswinkel ist der kleinere von zwei möglichen, er ist immer kleiner als 180° ! (Abb.3d).

Die exakte Beschreibung der Geometrie eines Ringes wird durch die Folge der Torsionswinkel gegeben, sie ist sowohl qualitativ als auch quantitativ. Die Reihenfolge der Vorzeichen gibt den Konformationstyp an, während die Größe der Winkel einen Vergleich mit Bezugskonformationen ermöglicht und so Deformationen leicht erkennbar sind. Z.B. gibt die Summe der absoluten Beträge der Torsionswinkel ein Maß der Faltung oder der Abflachung. Je größer diese Summe, desto stärker ist der Ring gefaltet, je kleiner diese Summe, desto flacher ist er.

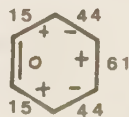
Theoretische Berechnungen ^{39,40} ergaben für bestimmte Konformationen von Ringen Werte, von denen eine Auswahl in Abb.4 dargestellt ist.



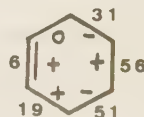
Sessel
(chair)



Boot



Halb-Sessel
(half-chair)



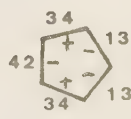
Sofa



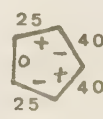
Twist-Sessel
(twist-chair)



Sessel
(chair)



Halb-Sessel
(half-chair)



Briefumschlag
(envelope)

Abb. 4

3. Praktischer Teil

3.1 Allgemeines

Sämtliche Reflexintensitäten wurden auf einem automatischen "off-line" Einkristalldiffraktometer der Firma Siemens vermessen. Eine ausführliche Beschreibung der Geometrie, der Fünfwert-Meßmethode und der Auswertung bei diesem Vierkreisdiffraktometer findet sich bereits in der Dissertation von Dreißig⁴¹ sowie in⁴². Deshalb wird hier nicht weiter auf diese Punkte eingegangen.

3.2 Die Kristallstrukturen

3.2.1 5-Acetoxy-6-methoxykawain

3.2.1.1 Überblick

Piper sanctum hat als alte Heilpflanze - wie andere Piperarten auch - volksmedizinisch große Bedeutung für die Eingeborenen Mexikos. Wissenschaftliche Bedeutung kommt dieser Pflanze seit der chemischen Untersuchung ihrer Wurzel- und Stengelteile durch HÄNSEL et al.⁴³ zu. Man stieß dabei auf eine Gruppe von Cinnamylidenbutenolide, die weder als Naturstoffe noch als synthetische Produkte bekannt waren. Außerdem konnten in der gleichen Pflanze Kawalaktone nachgewiesen werden, die auch in der Wurzel von *Piper methysticum*, einer in Polynesien und Hawaii kultivierten Pflanze, vorkommen. Zusätzlich wurde die Titelverbindung isoliert (Abb. 5), die sich durch "Extra-Sauerstofffunktionen" am Pyronring auszeichnet.

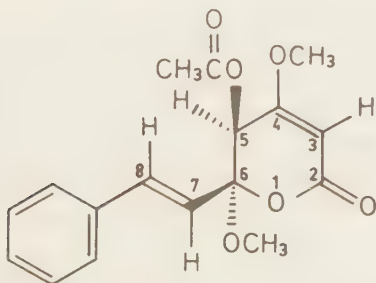


Abb. 5

Durch eine Röntgenstrukturanalyse sollte geklärt werden, ob die Absolutkonfiguration der Kavalaktone ⁴⁴ auch für die vorliegende Verbindung zutrifft. Diese wurde unter der Voraussetzung eines äquatorialen Styrylrestes von SNATZKE und HÄNSEL aus ORD/CD-Messungen ⁴⁴ vorausgesagt. Im vorliegenden Fall läßt sich eine Konformationsänderung infolge Acetylierung jedoch nicht ausschließen, so daß die Aussage nicht unbedingt zu stimmen brauchte.

3.2.1.2 Kristallographische Untersuchungen

Die von HILLE und HÄNSEL ⁴⁵ isolierte Substanz lag bereits in gut ausgebildeten, jedoch zu kleinen Kristallen vor. Deshalb wurden Kristallisationsversuche aus Methanol unternommen. Geeignete Kristalle von dipyramidalem Habitus wurden erhalten und für Schwenk- und Weissenbergaufnahmen um verschiedene Achsen benutzt. Die Raumgruppe ließ sich zu $P 2_1 2_1 2$ ermitteln und ungefähre Gitterkonstanten wurden auf dem Einkristalldiffraktometer genauer bestimmt. Mit einem Kristall der Abmessungen 0,17 x 0,18 x 0,44 mm wurde die Datensammlung mit Kupferstrahlung (40 kV, 18 mA), die durch Nickelfolie gefiltert wurde, durchgeführt.

Kristalldaten: Kürzel SANCTU, $C_{17}H_{18}O_6$, $M = 318.1$, rhombisch, $a = 10.877 (5)$, $b = 18.310 (8)$, $c = 8.297 (4) \text{ \AA}$, $V = 1652.4 \text{ \AA}^3$, Absorptionskoeffizient $\mu = 8.24 \text{ cm}^{-1}$, Raumgruppe $P 2_1 2_1 2$, $D_x = 1.279 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $D_m = 1.28 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Flotationsmethode), 1757 gemessene Reflexe zwischen $\theta = 4^\circ$ und $\theta = 70^\circ$, 122 Reflexe wurden wegen $I < 2\sigma$ als nicht beobachtet eingestuft.

3.2.1.3 Strukturbestimmung

Die Daten wurden mit der WILSON'schen Methode ⁷ ungefähr auf eine absolute Größe gebracht und normalisierte $|E|$ -Werte wurden mit dem NORMSF Programm des X-Ray 72 Systems ²⁴ erhalten. Verschiedene Lösungsansätze mit direkten Methoden scheiterten. Auch Versuche, die Struktur mit dem MULTAN-System zu lösen, wurden aufgegeben. Da im Institut noch keinerlei Erfahrungen über die Strukturermittlung mit Hilfe der Analyse der berechneten Cosinus-

invarianten vorlagen, wurde die vorliegende Struktur auf diese Weise gelöst. Eine etwas ausführliche Beschreibung der Methode soll in den folgenden Abschnitten gegeben werden.

Das Programm APHASE²⁴, das die MDKS-Formel - siehe Gleichung (30) - zur Berechnung der Cosinusinvarianten benutzt, wurde vom Autor modifiziert, um die Auswahlkriterien für Triplets zu umgehen. Die Parameter K und M der Gleichung (30) werden als Funktion von A mit

$$A = \frac{2\delta_3}{\delta_2^{3/2}} \left| E_1 E_2 E_3 \right| \quad (38)$$

so bestimmt, daß die Verteilung der berechneten Cosinusinvarianten (32) für ein vorgegebenes A der theoretischen Verteilung entspricht. Da ja für verschiedene Triplets A ebenfalls verschieden ist, werden D und S [(32) und (33)] in Abhängigkeit von A aufgelistet. Man faßt dann 50-200 Triplets zusammen und errechnet sich einen Mittelwert für A, der dann für die ganze Gruppe gilt. In dieser Gruppe wird dann K so bestimmt, daß für ein festes A der negative Anteil der Größe D - KS der theoretischen Verteilung entspricht.

Sobald K für ein vorgegebenes A bestimmt ist, kann auch M ermittelt werden. Es gilt:

$$M = \left[\frac{\langle \cos^2(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3) | A \rangle}{\langle (D - KS)^2 \rangle} \right]^{1/2} \quad (39)$$

Die theoretische Verteilung von $\cos^2(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3)$ bei vorgegebenen A kann ebenfalls Tabellen entnommen werden⁴⁶. Da (D - KS) aus (32) und (33) bekannt ist, ist auch der Mittelwert des Quadrates bekannt, M kann also auch berechnet werden.

Mittels der MDKS-Formel wurden etwa 3000 Cosinusinvarianten berechnet, wobei $A \geq 1,3$ war. Wie schon bereits erwähnt, lassen sich einige Cosinusinvarianten genauer berechnen als andere, zum Beispiel trifft das auf solche Tripletts zu, die ein großes A besitzen. Außerdem ist es einleuchtend, daß spezielle Tripletts wegen der Raumgruppensymmetrie nur die Werte +1, 0 und -1 annehmen können. Die berechneten Werte dürften sich davon unterscheiden. Dennoch kann man doch mit hoher Wahrscheinlichkeit teilweise Aussagen darüber machen, welchen Wert der wirkliche Cosinus hat. Aus den 3000 Invarianten wurden 150 Werte ausgesucht, die solchen Beschränkungen unterlagen sowie einige Tripletts ohne Beschränkungen. Diese hatten jedoch große A-Werte, so daß mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Wert von +1 oder etwas geringer angenommen werden konnte. Von diesen 150 Tripletts sind jedoch nur etwa 30 für die Analyse benutzt worden. Diese finden sich in Tabellen 3 und 4.

Eine Inspektion der Tripletteinvarianten ergab folgende Reflexe zur Festsetzung des Nullpunktes und der enantiomorphen Form der Struktur. Sie besitzen möglichst große $|E_H|$ -Werte und kommen auch in relativ vielen Tripletts vor.

$\underline{H}$			$ E $	φ_H	
0	16	1	3.14	0°	Nullpunkt
0	5	2	2.53	270°	
1	13	0	2.49	0°	
1	12	0	2.52	0°	Enantiomorph

Der seminvariante Vektor in der Raumgruppe $P 2_1 2_1 2$ ist (h, k, l) , der seminvariante Modulusvektor $(2, 2, 2)$. Es gilt

$$\begin{vmatrix} 0 & 16 & 1 \text{ mod}(2\ 2\ 2) \\ 0 & 5 & 2 \text{ mod}(2\ 2\ 2) \\ 1 & 13 & 0 \text{ mod}(2\ 2\ 2) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} = -1$$

Damit ist der Nullpunkt eindeutig festgelegt. Der Reflex $1\ 12\ 0$ bildet mit $1\ 13\ 0$ und $0\ 5\ 2$ wegen $h_1+h_2+h_3 = 2n$, $k_1+k_2+k_3 = 2n$, $l_1+l_2+l_3 = 2n$ eine Seminvariante vom Wert 90° oder 270° .

$$\begin{aligned}
E_{2h2k0} &= \frac{\delta_2^{3/2}}{\delta_3} \left\langle (-1)^{h+k} (|E_{hk1}|^2 - 1) \right\rangle_1 \\
E_{2h00} &= \frac{\delta_2^{3/2}}{\delta_3} \left\langle |E_{h01}|^2 - 1 \right\rangle_1 \\
E_{02k0} &= \frac{\delta_2^{3/2}}{\delta_3} \left\langle |E_{0k1}|^2 - 1 \right\rangle_1 \\
E_{2h021} &= \frac{\delta_2^{3/2}}{\delta_3} \left\langle (-1)^{h+k} (|E_{hk1}|^2 - 1) \right\rangle_1 \\
E_{02k21} &= \frac{\delta_2^{3/2}}{\delta_3} \left\langle (-1)^{h+k} (|E_{hk1}|^2 - 1) \right\rangle_h \\
E_{0021} &= \frac{\delta_2^{3/2}}{\delta_3} \left\langle (-1)^k (|E_{0k1}|^2 - 1) \right\rangle_k \\
E_{02k0} &= \frac{\delta_2^{3/2}}{\delta_3} \left\langle (-1)^{h+k} (|E_{hk0}|^2 - 1) \right\rangle_h \\
E_{0021} &= \frac{\delta_2^{3/2}}{\delta_3} \left\langle (-1)^h (|E_{h01}|^2 - 1) \right\rangle_h \\
P_+ (02k21) &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left\{ \tanh \frac{\delta_3}{2\delta_2^{3/2}} \left| E_{02k21} \right|_h (-1)^{h+k} (|E_{hk1}|^2 - 1) \right\} \\
P_+ (0021) &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left\{ \tanh \frac{\delta_3}{2\delta_2^{3/2}} \left| E_{0021} \right|_h (-1)^h (|E_{h01}|^2 - 1) \right\}
\end{aligned}$$

Tabelle 1 : Σ_4 -Formeln in der Raumgruppe $P2_12_12$

H_s			E_H	P_+	$\varphi (^{\circ})$
0	22	0	2.98	.64*	0
0	0	2	2.81	.94 .85	0
0	0	8	2.32	.33 .59	0
6	0	0	2.12	.73 .80	0
0	0	6	1.55	.57 .75	0
2	22	0	3.26	.62	0
0	6	2	2.23	.37	0
0	16	2	2.16	.33	0
0	14	4	1.92	.31	0
0	14	2	1.86	.39	0
0	4	2	1.85	.42	0
0	10	8	1.75	.46	0
8	0	8	1.69	.58	0
6	0	8	1.68	.52	0
0	4	6	1.56	.60	0
0	10	4	1.55	.32	0
2	10	0	1.49	.73	0
6	0	6	1.49	.39	0
4	8	0	1.43	.61	0
0	6	4	1.42	.53	0
6	0	2	1.40	.47	0
10	12	0	1.40	.63	0
0	6	8	1.36	.40	0
8	10	0	1.36	.55	0
4	20	0	1.35	.66	0

* nur Beiträge für eine Σ_1 -Formel

Tabelle 2 : Ergebnisse der Σ_4 -Formeln

$\bar{H}$	$\bar{K}$	$-\bar{H} - \bar{K}$	A	$\cos \varphi_{\text{MKS}}$	$\cos \varphi_{\bar{H}=0^\circ}$	$\cos \varphi_{\bar{H}=180^\circ}$						
0	0	2	0	16	-1	0	-16	-1	5,8	1,394	1,0	-1,0
0	0	2	-2	0	-1	2	0	-1	2,3	0,714	1,0	-1,0
0	0	2	-4	0	-1	4	0	-1	1,8	0,916	1,0	-1,0
0	0	2	0	-21	-1	0	21	-1	1,3	0,063	1,0	-1,0
0	0	2	0	-10	-1	0	10	-1	1,3	0,520	1,0	-1,0
0	0	8	-5	0	-4	5	0	-4	2,3	1,101	1,0	-1,0
0	0	8	0	-9	-4	0	9	-4	1,4	1,133	1,0	-1,0
0	0	8	0	-5	-4	0	5	-4	1,3	1,558	1,0	-1,0
6	0	0	-3	0	-8	-3	0	8	1,7	0,088	1,0	-1,0
6	0	0	-3	-1	0	-3	1	0	1,5	2,518	1,0	-1,0
6	0	0	-3	-11	0	-3	11	0	1,4	0,456	1,0	-1,0
2	22	0	-1	-11	-4	-1	-11	4	1,7	1,224	1,0	-1,0
6	0	8	-3	-1	-4	-3	1	-4	1,5	0,891	1,0	-1,0

Tabelle 3 : Spezielle Σ_4 -Triplets

Durch Festsetzen eines Wertes für $1\ 12\ 0$ ist die enantiomorphe Form der Struktur definiert.

Nun wurden die Σ_1 -Beziehungen (siehe Tabelle 1) benutzt, um weitere Phasen für den Ausgangssatz zu erhalten. Nur ein einziger Wert (φ_{002}) lag oberhalb des Auswahlkriteriums von $P_+ = 0,90$ (siehe Tabelle 2). Aus den vorigen erfolglosen Ansätzen zur Strukturbestimmung ergab sich, daß in diesem Fall die zentrischen Seminvarianten eine besonders entscheidende Rolle für die Lösung des Phasenproblems darstellten. Aus diesem Grund wurde einige Mühe investiert, um weitere Seminvarianten zu bestimmen. Hierbei sollten die Beiträge zu den Σ_1 -Formeln (siehe Tabelle 3), die sich ja offensichtlich gegenseitig eliminieren, in Form spezieller Cosinusinvarianten untersucht werden. Diese speziellen Invarianten sind in Tabelle 3 dargestellt. Am Beispiel der Phase φ_{008} soll das Prinzip erläutert werden.

Das spezielle Triplet 6, Tabelle 3, muß wegen der Symmetriebeziehung in der Raumgruppe $P\ 2_12_12$ entweder den Wert +1 oder -1 haben. Dann hat die Phase φ_{008} die Größe 0° bzw. 180° . Ein Vergleich der berechneten Cosinusinvarianten zeigt, daß alle +1 sein müssen. Die Phase φ_{008} hat also den Wert 0° . Auf die gleiche Art und Weise konnten weitere Seminvarianten bestimmt werden. Die Werte stellten sich alle als richtig heraus und sind zusammen mit weiteren bestimmten Phasen in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Weitere Triplets, aus denen Phasen ausgerechnet wurden, zeigt die Tabelle 4. Bis auf die Beziehungen, die mit einem Sternchen versehen sind, müssen alle Cosinusinvarianten, durch Raumgruppensymmetrie bedingt, die Werte +1 bzw. -1 haben. Der theoretische Anteil der negativen Cosinuswerte ist bei großem A gering. Bei der Auswahl der ca. 150 Triplets wurden nur solche ausgewählt, deren Werte $> 0,8$ waren. Der Prozentsatz der ausgewählten Triplets lag weit unter dem, der nach der theoretischen Verteilung positiv sein mußte. Mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit konnte man so von der Voraussetzung des Wertes + 1 für die ausgewählten Cosinusinvarianten ausgehen.

Phasenbeziehungen in der Raumgruppe $P 2_1 2_1 2$

	$h \ k \ l$	$\bar{h} \ \bar{k} \ \bar{l}$	$\bar{h} \ \bar{k} \ \bar{l}$	$\bar{h} \ \bar{k} \ \bar{l}$
O u u	β	β	$\beta + \pi$	$\beta + \pi$
O u g	β	β	$\beta + \pi$	$\beta + \pi$
g O u	α	α	α	α
u O u	β	β	$\beta + \pi$	$\beta + \pi$
u g O	α	α	$\alpha + \pi$	$\alpha + \pi$
u u O	α	α	α	α
O g u	α	α	α	α
u O g	β	β	$\beta + \pi$	$\beta + \pi$
g u O	α	α	$\alpha + \pi$	$\alpha + \pi$
g g g	γ	γ	γ	γ
g g u	γ	γ	γ	γ
g u g	γ	γ	$\gamma + \pi$	$\gamma + \pi$
u g g	γ	γ	$\gamma + \pi$	$\gamma + \pi$
g u u	γ	γ	$\gamma + \pi$	$\gamma + \pi$
u g u	γ	γ	$\gamma + \pi$	$\gamma + \pi$
u u g	γ	γ	γ	γ
u u u	γ	γ	γ	γ

$$\alpha = 0^\circ, 180^\circ$$

$$\beta = 90^\circ, 270^\circ$$

$$0^\circ \leq \gamma \leq 360^\circ$$

Tabelle 5

$\underline{H}$			$ E $	Häufig- keit	φ_{EIN}	φ_{END} (°)
0	16	1	3.14	104	0	0
0	5	2	2.53	150	90	90
1	13	0	2.49	100	0	0
1	12	0	2.52	116	0	0
0	0	2	2.81	137	0	0
0	0	8	2.32	95	0	0
6	0	0	2.12	123	0	0
0	16	7	4.12	79	0	0
0	0	6	1.55	107	0	0
1	4	7	2.54	182	0	12
2	1	0	1.93	186	0	180
6	0	2	1.40	115	0	0
6	0	8	1.68	79	0	0
6	0	6	1.49	79	0	0
2	6	7	1.81	160	0	5
1	20	0	1.98	71	0	0

Tabelle 6 : Der Startsatz

Es stellte sich nach der Lösung heraus, daß bei den benutzten 30 Beziehungen nur eine mit einem negativen Cosinus zu finden war. Nur eine Phase des Startsatzes war unter der Annahme eines Cosinus von +1 falsch berechnet worden. Diese falsche Phase konnte jedoch nicht so stark Einfluß nehmen, daß die Lösung des Phasenproblems verhindert wurde.

Obwohl die Triplets, die mit einem Sternchen versehen sind, keine Begrenzung in Bezug auf den Cosinus haben, wurden sie dennoch für die Bestimmung von Phasen dreidimensionaler Reflexe herangezogen. Da die A-Werte sehr groß sind und nach den obigen Auswahlkriterien die Wahrscheinlichkeit für negative Werte sehr gering ist, wurde der Wert +1 angenommen und mit den bekannten Phasen die der dreidimensionalen Reflexe errechnet. In der Tabelle 6 sind die richtigen Werte ebenfalls angegeben. Daraus sieht man, daß der Cosinus für die einzelnen Invarianten nur sehr gering von +1 abweicht.

Mit Hilfe der Cosinusinvarianten konnten also zusätzlich zu den 4 Phasen für Nullpunkt und enantiomorphe Form 12 weitere bestimmt werden. Die Erfahrung hat gezeigt, daß mit einem derartig großen Startsatz fast immer die Lösung zu erhalten ist, selbst wenn die eine oder andere Phase falsch sein sollte.

Die 16 Phasen (siehe Tabelle 6) wurden in das TANGEN-Programm²⁴ eingegeben. Acht Expansionszyklen ergaben die Phasen von 300 Reflexen. Der Gütefaktor

$$R_{\text{KARLE}} = \frac{\sum ||E_o| - |E_c||}{\sum |E_o|} \quad (40)$$

ergab den Wert von 24%. Aus der berechneten Fouriersynthese konnten alle Atomlagen entnommen und verfeinert werden.

3.2.1.4 Verfeinerung

Nach Überwindung der geschilderten Schwierigkeiten bei der Lösung des Phasenproblems verliefen die Verfeinerungszyklen völlig problemlos. Alle Atome konnten auch identifiziert werden, so daß für 17 Kohlenstoff- und 6 Sauerstoffatome nach einigen Zyklen "full matrix least-squares" Verfeinerungen mit isotropen Temperaturfaktoren der R-Wert bei 11,5% konvergierte. Nach Einführung eines anisotropen Temperaturfaktors konvergierte der Gütefaktor nach einigen Zyklen Verfeinerung bei 8,3%. Trotz eines nur geringen Absorptionskoeffizienten ($\mu = 8,24 \text{ cm}^{-1}$ für Cu - K_{α} -Strahlung) wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt⁴⁷, wonach der R-Wert um 0,2 % geringer wurde. Die im Anschluß berechnete Differenzsynthese zeigte eine Reihe von Maxima im Bereich $0,4 - 0,8 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Einige von ihnen konnten Wasserstoffatomen zugeordnet und isotrop verfeinert werden. Eine wiederum anschließende Differenzsynthese ergab weitere Wasserstofflagen. Auf diese Art und Weise konnten schließlich alle Wasserstoffatome lokalisiert und verfeinert werden. Wegen des Verdachts auf Sekundärextinktion wurde den Reflexen 2 0 0 und 0 0 2 das Gewicht 0 zugeteilt, ansonsten stimmten die Werte zwischen den beobachteten und berechneten Strukturfaktoren recht gut überein. Auf eine Extinktionskorrektur für die gesamten Daten wurde verzichtet.

Der endgültige R-Wert betrug nach Abschluß der Verfeinerungen 3,5% (das Verhältnis der Parameterverschiebungen zu den entsprechenden Standardabweichungen war überall kleiner als 1). Die geschätzten Standardabweichungen für die Bindungslängen betrugen etwa $0,004 \text{ \AA}$ im Mittel, während die der Bindungswinkel bei $0,3^{\circ}$ lagen. Alle angegebenen Parameter sowie die stereochemischen Darstellungen beziehen sich auf die korrekte absolute Konfiguration. Die Ermittlungen der absoluten Stereochemie mit der Bijvoet-Methode wird in einem Extrakapitel behandelt.

Da die Lösung der Struktur doch ziemliche Schwierigkeiten bereitet hatte, wurden nach Abschluß der Verfeinerungen die Phasen der zentrischen Seminvarianten inspiziert. Es zeigte sich,

daß nur vier den Wert 180° besaßen und alle anderen den Wert 0° ! Diese vier Phasen gehörten zu Strukturfaktoren, die kleine $|E|$ - Werte besaßen, also im Lösungsprozeß gar nicht auftraten. Eine solche Verteilung der Phasen der Seminvarianten ist doch äußerst bemerkenswert und dürfte für einen sehr großen Teil der Schwierigkeiten bei der Lösung des Phasenproblems verantwortlich sein.

Die Phasen, in Millicycle angegeben ($360^\circ = 1000$ Millicycle), finden sich im Anhang in der Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren.

3.2.1.5 Diskussion

Die Strukturformel des 5-Acetoxy-6-methoxykawains ist in Abb.5 dargestellt. Die Abbildungen 6, 7 und 8 zeigen das Molekül mit den thermischen Parametern, die Bindungslängen sowie die Bindungswinkel. Die Tabelle 7 enthält die Torsionswinkel für den α -Pyronring während Tabelle 8 die Bindungslängen der Wasserstoffatome wiedergibt.

Im Gegensatz zum Yanganonin⁴⁸ ist der α -Pyronring wegen der Hydrierung der Doppelbindung C (5) - C (6) nicht mehr eben. Das Kohlenstoffatom C (6) ragt am stärksten aus der Ringebene heraus und hat von der besten Ebene durch die Atome O (1) - C (2) - C (3) - C (4) - C (5) einen Abstand von 0,58 Å. Der Ring selbst liegt in einer Konformation vor, die einem Sofa sehr nahe kommt. Die Tabelle 7 gibt die Torsionswinkel des α -Pyronringes beim Methysticin⁴⁹, beim Kawain⁵⁰ und beim Dihydrokawain⁵¹ zum Vergleich wieder. Die Abweichungen von der Sofa-Form sind bei allen drei Verbindungen wesentlich größer als beim 5-Acetoxy-6-methoxykawain. Insbesondere der negative Torsionswinkel von -5° bzw. -7° an der Doppelbindung C (3) - C (4) fällt auf. Dadurch wird der Ring bei allen drei Substanzen symmetrischer als im Fall des hier untersuchten Derivats. Der Acetatrest an C (5) trägt zu einer stärkeren Faltung des α -Pyronringes bei, der Torsionswinkel C (4) - C (5) liegt mit -31° deutlich höher als bei den drei Vergleichsverbindungen.

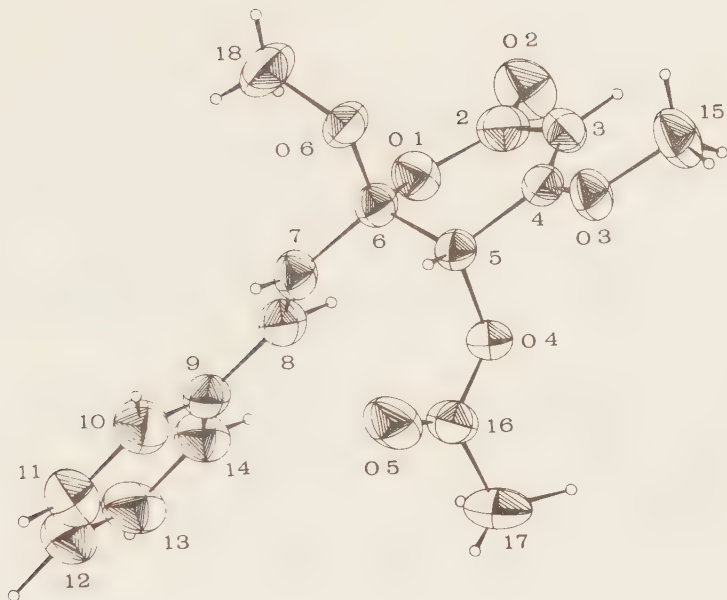
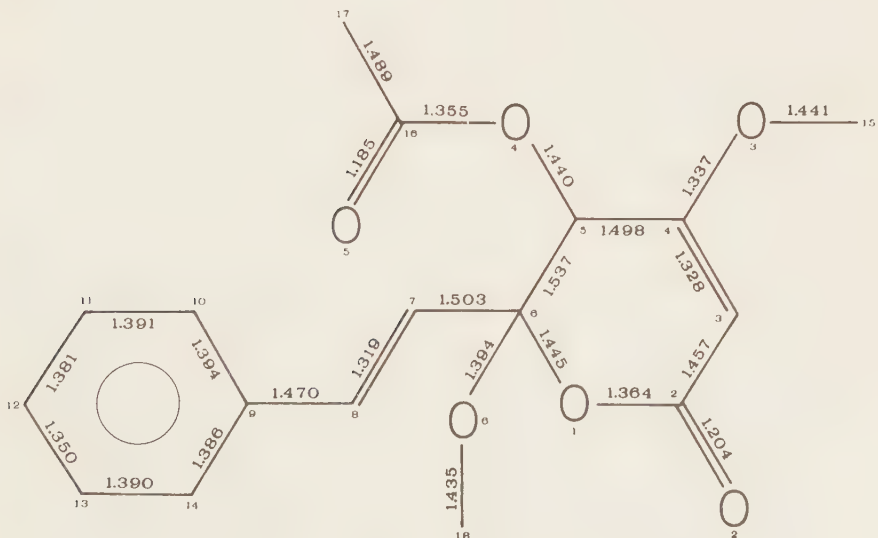


Abb. 6



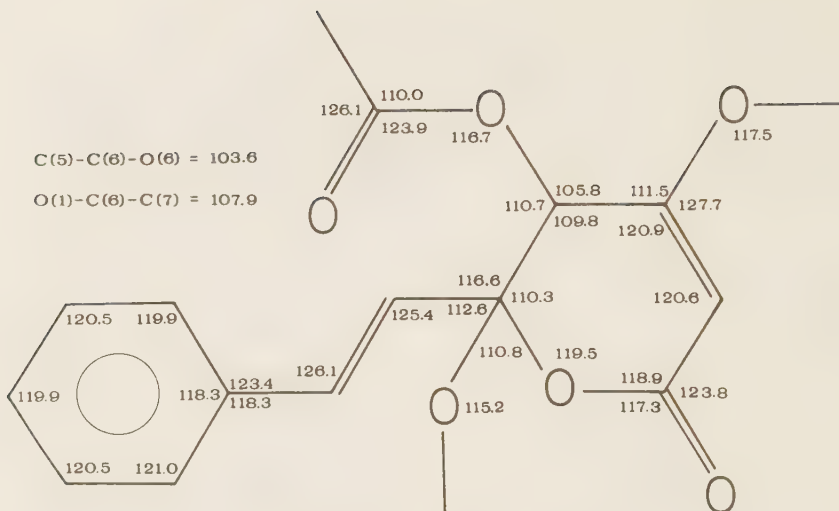


Abb. 8 : Bindungswinkel ($^{\circ}$)

	Sanctu	Methys	Kawain	Dihydr
$O(1)-C(2)-C(3)-C(4)$	8.4°	12.0°	8.5°	10.9°
$C(2)-C(3)-C(4)-C(5)$	1.6°	-6.5°	-4.7°	-5.1°
$C(3)-C(4)-C(5)-C(6)$	-30.7°	-25.4°	-23.5°	-24.8°
$C(4)-C(5)-C(6)-O(1)$	49.7°	50.9°	47.9°	47.6°
$C(5)-C(6)-O(1)-C(2)$	-44.1°	-49.1°	-47.3°	-45.3°
$C(6)-O(1)-C(2)-C(3)$	14.9°	17.4°	18.9°	16.0°

Tabelle 7 : Torsionswinkel

$C(3) - H(31)$	$0.91(3) \text{ \AA}$	$C(15) - H(151)$	$0.89(4) \text{ \AA}$
$C(5) - H(51)$	$0.99(2) \text{ \AA}$	$C(15) - H(152)$	$0.94(4) \text{ \AA}$
$C(7) - H(71)$	$0.93(4) \text{ \AA}$	$C(15) - H(153)$	$0.98(3) \text{ \AA}$
$C(8) - H(81)$	$1.06(3) \text{ \AA}$	$C(17) - H(171)$	$1.03(6) \text{ \AA}$
$C(10) - H(101)$	$0.96(3) \text{ \AA}$	$C(17) - H(172)$	$0.78(4) \text{ \AA}$
$C(11) - H(111)$	$0.88(5) \text{ \AA}$	$C(17) - H(173)$	$0.96(7) \text{ \AA}$
$C(12) - H(121)$	$0.98(4) \text{ \AA}$	$C(18) - H(181)$	$0.83(4) \text{ \AA}$
$C(13) - H(131)$	$0.93(3) \text{ \AA}$	$C(18) - H(182)$	$0.97(5) \text{ \AA}$
$C(14) - H(141)$	$0.93(3) \text{ \AA}$	$C(18) - H(183)$	$0.94(4) \text{ \AA}$

Tabelle 8 : Bindungslängen der Wasserstoffatome

Die zusätzliche Methoxygruppe an C (6) führt zu einer geringen Abflachung, die Torsionswinkel C (6) - O (1) und O (1) - C (2) sind etwas kleiner als bei den drei Vergleichsverbindungen. Die voluminöse Styrylgruppe an C (6) nimmt die äquatoriale Stellung ein. Trotz der zusätzlichen Substituenten ist die Annahme eines äquatorialen Styrylrestes für die Interpretation von CD-Spektren ⁴⁴ durch die Röntgenstrukturanalyse bewiesen. Die vorausgesagte absolute Konfiguration für die Kawalactone ist also korrekt. Sie konnte zusätzlich durch Messungen von Bijvoet-Paaren bestätigt werden.

Der Styrylrest selbst ist eben. Gegenüber dem α -Pyronring (für die Berechnung der besten Ebene wurden in diesem Fall alle Ringatome benutzt) ist er um $45,4^\circ$ gedreht. Der Benzolring ist von seiner Idealform etwas entfernt, insbesondere ist der sehr kurze C (13) - C (14) Abstand von nur $1,350$ (5) Å zu erwähnen, der doch erheblich vom Wert von $1,395$ Å für eine aromatische Bindung abweicht. Auch die Bindungswinkel die das Atom C (9) betreffen, unterscheiden sich mit $118,3$ (2) $^\circ$ und $123,4$ (2) $^\circ$ vom Idealwert 120° . Die Bindungslänge wie auch die Winkel liegen außerhalb der dreifachen Standardabweichung vom Idealwert entfernt, sie sind also als signifikant einzustufen.

Es ist bekannt, daß die Substitution eines Wasserstoffatoms im Benzolring durch eine funktionelle Gruppe einen meßbaren Einfluß auf die Ringgeometrie hat ^{52,53}. Insbesondere die Winkel am Atom, an dem die Substitution stattfindet (ipso-Atom) hängen stark von der Art des Substituenten ab. Es wurde ein Winkelbereich von 114° - 125° gefunden, der hauptsächlich auf drei Faktoren zurückzuführen ist ⁵²: Die elektronenabziehende Wirkung des Substituenten, das Ausmaß der Konjugation mit dem Ring und die Stellung des ersten Atoms des Substituenten im Periodensystem. Jedoch müssen noch eine ganze Reihe von Untersuchungen durchgeführt werden, um zu signifikanten quantitativen Aussagen über die elektronischen Effekte von Substituenten am Benzolring zu kommen.

Die Bindung C (8) - C (9) scheint teilweise im Konjugation zum

Benzolring zu stehen, jedenfalls läßt das der Wert von 1.470 (3) Å vermuten. Auch die Bindung C (3) - C (2) im α -Pyronring legt mit 1.457 (3) Å eine Konjugation nahe, hier zur Keto-gruppe und zur Doppelbindung C (4) - C (3). Ansonsten entsprechen die gefundenen Werte den Erwartungen. Sie stimmen recht gut mit den Werten des Methysticins, des Kawains und des Dihydrokawains überein. Unterschiede ergeben sich durch die zusätzlichen elektronegativen Substituenten an den Kohlenstoffatomen C (5) und C (6). Der Mittelwert der Wasserstoffbindungen beträgt 0.94 (4) Å.

Im Molekül kommen keine Hydroxylgruppen vor. Aus diesem Grund finden sich erwartungsgemäß keinerlei Wasserstoffbrückenbindungen, die Moleküle werden im Kristallverband nur durch van-der-Waals'sche Kräfte zusammengehalten.

3.2.2 Lactucin

3.2.2.1 Überblick

Lactucin ist ein bitter Inhaltsstoff aus *Lactuca virosa*. Es war die erste Verbindung einer Gruppe von Sesquiterpenlactonen mit einer Carbonylgruppe am Kohlenstoffatom C (2) des Guajan-gerüsts und einem kreuzkonjugierten Doppelbindungssystem, die isoliert werden konnte. Seitdem sind Sesquiterpenlactone, die sich im Oxidationsschema und in der sterischen Anordnung unterscheiden, isoliert worden. Die Stereochemie dieser Verbindungen ist eindeutig geklärt. Bis 1973 schien es, als wäre das Lactucin (Abb. 9) die einzige Verbindung dieser Gruppe, die ein 5- β ständiges Wasserstoffatom besäße. Erst eine erneute Interpretation von CD-Spektren⁵⁴ führte auf die richtige 5- α Konfiguration.

Das Lactucin ist wegen seiner sedativen Eigenschaften von pharmakologischem Interesse. Aus diesem Grund sind Untersuchungen im Gange, durch Modifizierung des Gerüsts die Wirksamkeit zu verbessern. Eine Strukturanalyse sollte zur Bestätigung der Stereochemie durchgeführt werden und die absolute Konfiguration ermittelt werden. Durch weitere Strukturanalysen von Lactucin-

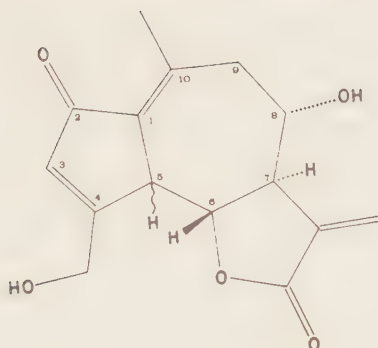


Abb. 9 Lactucin

derivaten soll ein Struktur-Wirkungs-Mechanismus erarbeitet werden.

3.2.2.2 Kristallographische Untersuchungen

Lactucin wurde von GENSCHE und SMALLA⁵⁵ aus dem Milchsafte von *Lactuca virosa* isoliert. Kristalle der optisch aktiven Substanz, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten durch Verdunsten einer Methanollösung erhalten werden. Filmaufnahmen der Kristalle um verschiedene Achsen führten zu einer Auslöschungsregel in OkO, es war also nur eine zweizählige Schraubenachse vorhanden. Wegen der bereits erwähnten optischen Aktivität und der monoklinen Symmetrie kam nur die Raumgruppe $P 2_1$ in Betracht. Die nur grob bestimmten Gitterkonstanten wurden vor den Intensitätsmessungen auf dem Diffraktometer genau bestimmt. Dazu wurde ein Kristall mit der b-Achse parallel zur φ -Achse des Diffraktometers aufgeklebt, daß der monokline Winkel β in der Ebene des φ -Kreises lag und so auf eine einfache Art bestimmt werden konnte.

Für die Intensitätsmessung selbst wurde aber ein Kristall benutzt, dessen c-Achse parallel zur φ -Achse lag. Da ja die absolute Konfiguration bestimmt werden sollte und so Bijvoet-Paare nachzumessen waren, war dieses erforderlich. Im monoklinen Fall sollte ein Kristall bei einem Diffraktometer mit einem Viertel- χ -Kreis nicht um die Symmetrieachse justiert sein. Die zu messenden Bijvoet-Paare sind hkl und $\bar{h}\bar{k}l$, diese sind aber bei einem Viertelkreis nur mit erhöhten Schwierigkeiten

(Umkleben) zugänglich. Aus diesem Grund mißt man die entsprechenden symmetriebezogenen Paare hkl und $\bar{h}\bar{k}l$.

Die folgende Aufstellung gibt einen Überblick über die Parameter des Kristalls und der Elementarzelle.

Kristalldaten: Kürzel LACTUC, $C_{15}H_{16}O_5$, $M = 276.1$, $a = 7.097$ (3), $b = 11.091$ (5), $c = 8.713$ (4) Å, $\beta = 110.40$ (3)°, $V = 642.8$ Å³, $Z = 2$, Raumgruppe $P 2_1$, $\mu = 9.1$ cm⁻¹, $D_x = 1.426$, $D_m = 1.42$ g·cm⁻³, Kristallgröße 0.25 x 0.4 x 0.3 mm, 1287 Reflexe, 10 unbeobachtet ($I < 2\sigma$).

3.2.2.3 Strukturbestimmung

Zur Lösung des Phasenproblems wurden ausschließlich die direkten Methoden - Programme des X RAY 72 Systems²⁴ benutzt. Nach den üblichen Datenreduktionen wurden die Intensitäten auf einen absoluten Wert gebracht und normalisierte Strukturaktoren mit dem NORMSF-Programm berechnet. Eine anschließende Liste aller Triplets mit $|E_{\min}| = 1,4$ wurde inspiziert, um den Nullpunkt und die enantiomorphe Form der Struktur festzulegen. In der Raumgruppe $P 2_1$ ist der seminvariante Vektor $\underline{H}_S = (h,k,l)$ und der seminvariante Modulus $\omega_S = (2,0,2)$. Die folgenden Reflexe hatten große $|E|$ -Werte und kamen auch in vielen Triplets vor, so daß sie für die Festlegung benutzt werden konnten:

$\underline{H}$			$ E $	$\varphi_{\underline{H}_{\text{EIN}}}$	$\varphi_{\underline{H}_{\text{END}}}$
-2	0	1	3.38	0°	0°
0	1	7	2.83	0°	334°
1	9	2	2.76	45°	19°
3	9	0	2.08	45°	36°

Weiterhin gilt:

$$\begin{vmatrix} -2 & 0 & 1 \bmod(2 \ 0 \ 2) \\ 0 & 1 & 7 \bmod(2 \ 0 \ 2) \\ 1 & 9 & 2 \bmod(2 \ 0 \ 2) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 9 & 0 \end{vmatrix} = -1$$

Der Nullpunkt ist also eindeutig festgelegt. Im Nullpunktsatz befinden sich zwei dreidimensionale Reflexe. Eine Zuordnung beliebiger Phasen ist nur für einen möglich. Wird eine Zuordnung $0^\circ \leq \varphi \leq 180^\circ$ für den anderen Reflex getroffen, so ist gleichzeitig die enantiomorphe Form der Struktur bestimmt. Eine Wahl $180^\circ \leq \varphi \leq 360^\circ$ würde der anderen Form entsprechen. In dieser polaren Raumgruppe $P2_1$ hat man mit der Schwierigkeit fertig zu werden, daß es keine durch die Symmetrie begrenzten Phasen von 90° bzw. 270° gibt. Für die Expansion der Phasen wäre das von Vorteil. Liegt nun ein solcher dreidimensionaler Reflex, der für die Definition der enantiomorphen Form der Struktur benutzt wurde, nahe bei 0° bzw. 180° , so findet man in einer Fouriersynthese des mit dieser Phase expandierten Phasensatzes Maxima, die beiden Spiegelbildern entsprechen. Es macht nun doch erhebliche Schwierigkeiten, insbesondere bei komplizierten, nichtplanaren Strukturen, diese Maxima dem Bild und Spiegelbild zuzuordnen. Aus diesem Grund wählt man noch eine weitere Phase aus. Da diese nicht frei wählbar ist, variiert man sie, um sicherzustellen, daß sie im richtigen Quadranten der komplexen Zahlenebene liegt. Sehr oft bringt das die Lösung, wie auch hier bei der Struktur des Lactucins. Sollte diese Phase jedoch auch sehr nahe bei 0° bzw. 180° liegen, so dürfte eine Lösung wohl kaum zu erwarten sein. Man muß dann entweder eine andere variable Phase einsetzen oder eine andere für die enantiomorphe Form auswählen.

Im vorliegenden Fall wurden die vier obengenannten Phasen mit der Tangensformel des Programms TANGEN²⁴ expandiert. Es wurden die Phasen von 227 Struktur faktoren berechnet und anschließend die Fouriersynthesen von vier Phasensätzen berechnet. Schon der erste Satz mit $\varphi_{\text{var}} = 45^\circ$ ergab die Lösung, (Gütefaktor $R_{\text{KARLE}} = 0,24$). Die Maxima der Fouriersynthese ergaben ein chemisch sinnvolles Strukturmodell.

3.2.2.4 Verfeinerung

Der Strukturvorschlag, der sich aus der Fouriersynthese entnehmen ließ, wurde noch leicht verbessert. Zwar konnten die fünf Sauerstoffatome im Lactucingerüst an der Höhe der Maxima nicht eindeutig von den Kohlenstoffatomen unterschieden werden. Mit der bis vielleicht auf die Stereochemie des Wasserstoffs an C (5) bekannten Konfiguration wurden die den Sauerstoffatomen entsprechenden Maxima als Sauerstoffatome angenommen und zusammen mit den 15 Kohlenstoffatomen isotrop mit dem Kleinste-Quadrate-Programm "CRYLSQ"²⁴ verfeinert. Da in polaren Raumgruppen der Nullpunkt auf einer Achse nicht durch die Symmetrie festgelegt ist, muß die entsprechende Koordinate eines Atoms festgehalten werden. Im vorliegenden Fall (Raumgruppe $P 2_1$) wurde die y-Koordinate des Sauerstoffatoms O (5) bei 0,7000 festgehalten. Nach fünf Zyklen sank der Verlässlichkeitsindex auf $R = 10,7\%$ und war fast konvergent, d.h. die Veränderungen der Parameter entsprachen etwa den Standardabweichungen.

Im weiteren Verlauf der Verfeinerungen wurden anisotrope Temperaturfaktoren für die fünf Sauerstoff- und die fünfzehn Kohlenstoffatome eingegeben. Die Standardabweichungen der Atomparameter sanken beträchtlich und der R-Wert lag bei 7,5%. Obwohl der Absorptionskoeffizient nur bei $9,1 \text{ cm}^{-1}$ lag, wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Es hat sich nämlich erwiesen, daß diese kleinen Korrekturen, die mit einem von DREISSIG modifizierten Programm nach BURNHAM⁴⁷ durchgeführt wurden, die Verfeinerung der Wasserstoffparameter begünstigen, ja oft erst ermöglichen. Außerdem werden die Weglängen des gebeugten Röntgenstrahls im Kristall für die Berechnung des Extinktionskoeffizienten benötigt. Da man aber vor der Verfeinerung der Wasserstoffparameter nicht weiß, ob man diese Extinktionskorrektur weglassen kann, und mit der Absorptionskorrektur diese Weglängen berechnet werden, sollte eine Absorptionskorrektur immer durchgeführt werden.

Nach der Absorptionskorrektur lag der R-Wert bei 7,2% und schrittweise konnten alle 16 Wasserstoffatome aus anschließend berechneten Differenzsynthesen entnommen und mit isotropen Temperaturparametern verfeinert werden. Am Ende der Verfeinerung wurde dem stärksten Reflex $\bar{2} 0 1$ wegen Verdachts der Sekundärextinktion das Gewicht 0 gegeben. Wegen der guten Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Strukturfaktoren wurde auf eine Extinktionskorrektur verzichtet. Der abschließende R-Wert lag bei 3,2% und mit einem Bewichtungsschema von $1/\sigma^2$ lagen die Standardabweichungen der Bindungslängen bei 0.002 - 0.003 Å und die der Bindungswinkel bei 0.1 - 0.2°.

Die Ermittlung der absoluten Konfiguration des Lactucins wird mit der Bestimmung der anderen Absolutkonfigurationen in einem besonderen Abschnitt behandelt.

3.2.2.5 Diskussion

Das relativ flache, aber natürlich nicht planare Molekül (Dicke etwa 3,2 Å!) liegt ungefähr parallel zur Ebene ($\bar{2} 0 1$), weshalb dieser Reflex auch so besonders stark ist. Der Zusammenhalt im Kristallverband wird neben den van-der-Waals-Kräften durch Wasserstoffbrückenbindungen erreicht. Das Molekül bildet mit den Translationsnachbarn $1 + x, y, 1 + z$ sowie mit $x - 1, y, z - 1$ über O (1) und O (2) Wasserstoffbrücken aus. Der O...O Abstand beträgt hier 2.84 Å, der O-H...O Abstand 2.01 Å. Die Wasserstoffbrücke ist nicht linear, sondern bildet mit den beiden engagierten Sauerstoffatomen einen Winkel von 165°. Die Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel sind in den Abbildungen 11, 12 und 13 dargestellt, während die Abbildung 10 die absolute Konfiguration des Moleküls mit den thermischen Parametern zeigt. Die Tabelle 9 zeigt die Bindungslängen zu den Wasserstoffatomen.

Der Cyclopentenonring wird durch die Ketogruppe an C (2) und die Doppelbindung C (1) - C (10) im Cycloheptenring in eine planare Form gezwungen, obwohl das Cyclopenten selbst nicht

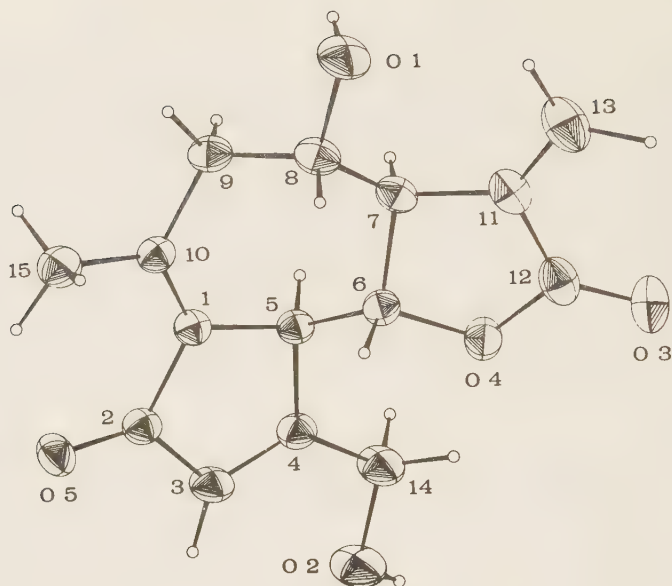
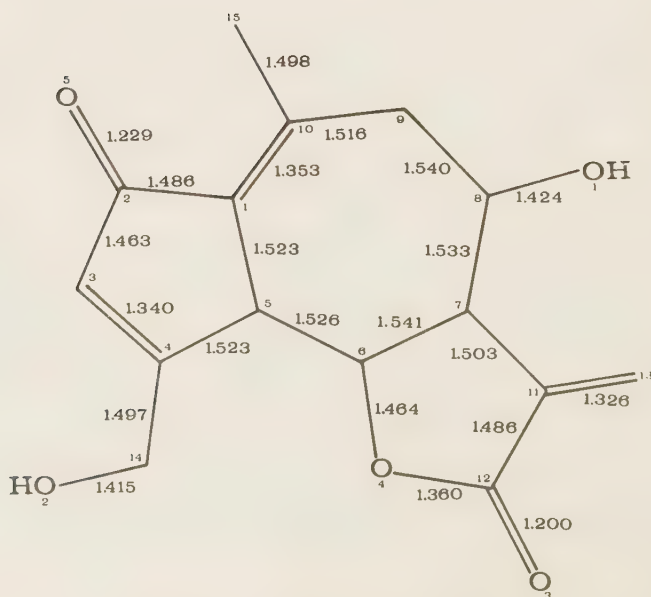


Abb. 10



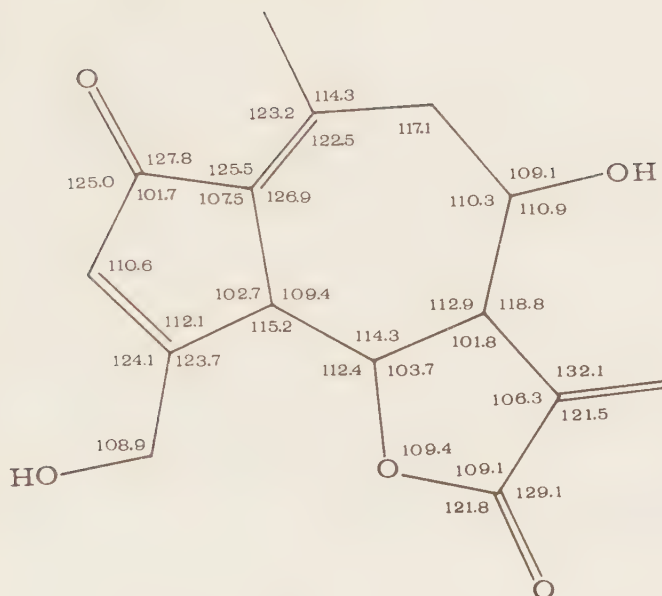


Abb. 12 : Bindungswinkel (°)

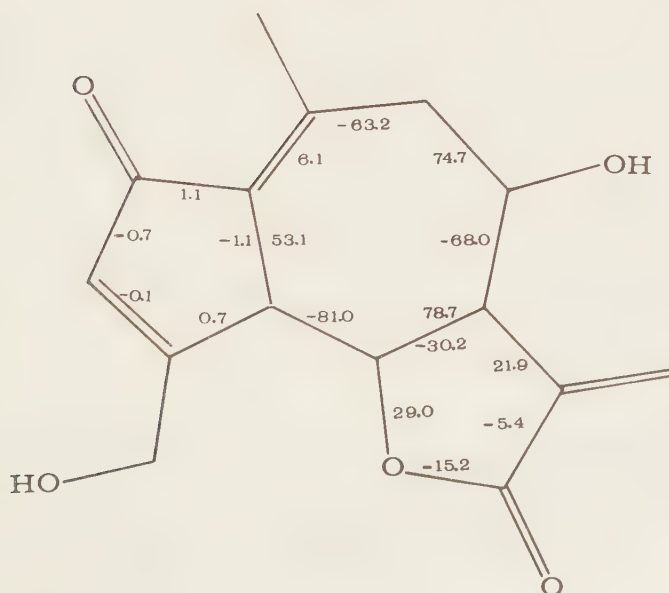


Abb. 13 : Torsionswinkel (°)

O(1) - H(1)	0.84(5) Å	C(9) - H(92)	1.03(3) Å
O(2) - H(2)	0.93(4) Å	C(13) - H(131)	0.98(3) Å
C(3) - H(3)	0.97(3) Å	C(13) - H(132)	0.94(4) Å
C(5) - H(5)	0.99(2) Å	C(14) - H(141)	1.02(3) Å
C(6) - H(6)	0.90(2) Å	C(14) - H(142)	1.02(4) Å
C(7) - H(7)	0.96(2) Å	C(15) - H(151)	1.12(7) Å
C(8) - H(8)	0.91(2) Å	C(15) - H(152)	1.07(4) Å
C(9) - H(91)	0.95(3) Å	C(15) - H(153)	0.79(3) Å

Tabelle 9 : Bindungslängen der Wasserstoffatome

eben ist. Die beiden Ringe stehen wegen der Doppelbindung am Brückenatom C (1) nicht trans sondern nur quasi-trans (die beiden Torsionswinkel an der Verbindung des Fünf- und des Siebenrings betragen $-1,1^\circ$ und $53,1^\circ$). Der Cycloheptenring liegt in der Sesselform vor. Es ist interessant, daß z.B. der Cycloheptenring des Pseudoivalins⁵⁶ in der Twist-Boot-Form vorliegt. Allerdings liegt zwischen dem Atom C (5) und dem Lactonring dort im Gegensatz zu hier noch ein weiteres Kohlenstoffatom.

Der Lactonring ist nicht mehr planar. Er bildet eine Envelope-Konformation, bei der das Kohlenstoffatom C (6) aus der Ebene, die durch C (7) - C (11) - C (12) - O (4) gebildet wird, um 0,47 Å herausragt. Die Verbindung zum Cycloheptenring ist trans. Die Torsionswinkel im Sieben- und im Fünfring haben die Werte von $78,7^\circ$ und $-30,2^\circ$. Auch hier ist ein interessanter Unterschied zum Pseudoivalin zu sehen. Dort ist der Lactonring mit dem Cycloheptenring cis verbunden. Deshalb sind dort auch die Torsionswinkel im Vergleich zum Lactucin stark abgeflacht, obwohl auch der Lactonring des Lactucins im Vergleich zu den idealen Envelope-Werten abgeflacht ist. Der Pseudorotationswinkel⁵⁷ hat den Wert $\Delta = 20.6^\circ$, während $\varphi_0 = -30.2^\circ$ beträgt.

Die C - C Doppelbindungen im Lactucin haben bis auf die Bindung C (11) - C (13) relativ große Werte. Der Wert von $1.340(3)\text{Å}$ für die Bindung C (3) - C (4) erscheint gerade noch an der Grenze des üblichen, wohingegen der Wert $1.353(2)\text{Å}$ im Cycloheptenring

(Pseudoivalin im Vergleich $1.33 \text{ (1) } \text{\AA}$) doch sehr groß ist. Die Einfachbindung C (2) - C (3) zwischen der Ketogruppe und der Doppelbindung des Cyclopentenonringes zeigt mit $1.463 \text{ (3) } \text{\AA}$ Konjugationseffekte. Die Winkel im Cyclopentenonring liegen auch alle unter den theoretischen Werten für sp^2 - bzw. sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome. Allerdings liegen die Werte der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome nicht so extrem wie beim Spiroketalenoläther, obwohl zum Beispiel am Brückenatom C (1) auch Werte von 107.5 (1)° und 126.9 (1)° beobachtet werden.

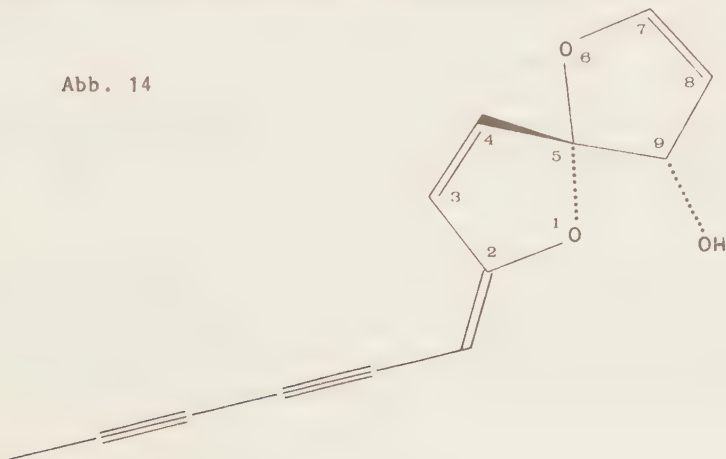
Im Lactonring haben die Winkel mit Ausnahme am Atom C (11) doch relativ normale Werte. Am Atom C (11) finden sich für das sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatom Werte von 106.3 (1)° und 132.1 (2)° , obwohl durch die trans-Verschmelzung mit den Cycloheptenring doch einiges von der Spannung im Lactonring genommen wurde, er also nicht mehr planar zu sein braucht.

3.2.3 2 Hexadi-in-(2.4) -yliden 1.6-dioxa-spiro-(4.4) - nonadien-(3.7)-ol (9)

3.2.3.1 Überblick

Spiroketalenolätherpolyine (Abb. 14) sind unter Tribus Anthemidae (Familie der Kompositen) weit verbreitet.

Abb. 14



Es gibt annähernd 50 Verbindungen, die auf die verschiedenste Art und Weise modifiziert sind ⁵⁸. Das chirale Spiroketal-Kohlenstoffatom findet sich jedoch bei allen diesen Verbindungen. Die Stereochemie an diesem Zentrum ist sehr schwer zu ermitteln, da chemische Reaktionen hier zur Racemisierung führen. Auch über die Optische Rotationsdispersion (ORD) bzw. den Zirkulardichroismus (CD) dürfte hier keine Klarheit zu schaffen sein. Obwohl diese Polyine sehr UV empfindlich sind, sollte versucht werden, mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse Klarheit über die Stereochemie zu schaffen und die absolute Konfiguration zu ermitteln. Für diese Arbeit wurde die Titelverbindung ausgesucht, die von BOHLMANN et al. ⁵⁹ isoliert wurde.

3.2.3.2 Kristallographische Untersuchungen

Der Spiroketalenoläther bildet weiße Kristallnadeln, die relativ schnell braun werden. Deshalb wurde jede überflüssige Manipulation bei Lichteinwirkung vermieden. Durch Abkühlen einer Äther/Petroläther-Lösung im Kühlschrank konnten Kristalle mittlerer Qualität erhalten werden. Sie enthielten aber Lösungsmittleinschlüsse. Deshalb mußten sie geschnitten werden. So blieben nur noch relativ kleine Fragmente für die Untersuchungen übrig (maximale Abmessungen 0,15 x 0,20 x 0,25 mm). Die photographischen Untersuchungsmethoden führten zu angenäherten Gitterkonstanten und zur Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$. Die zweizählige Schraubenachse in der c-Richtung war etwas unsicher, da bei einer $5 \text{ \AA}$ -Achse diese Aussage sich nur auf sehr wenige Auslöschungen stützen konnte. Es stellte sich jedoch heraus, daß die systematische Abwesenheit der Reflexe $00l$ für $l = 2n+1$ durch die Raumgruppe gegeben war und nicht durch zufällig sehr schwache Reflexe simuliert wurde.

Nach den verschiedenen Aufnahmen waren die Kristalle doch schon stark mitgenommen. Ihre Farbe war nun braunschwarz und sie lösten sich nur sehr schwer wieder in Äther/Petroläther. Aus diesem Grund wurde ein "jungfräulicher" Kristall für die genaue Gitterkonstantenbestimmung und die Datenerfassung benutzt.

Es ist immer ein Risiko, ohne vorherige Filmaufnahmen Intensitätsmessungen mit Kristallen auf dem Diffraktometer durchzuführen. Kristalldefekte lassen sich dort so gut wie gar nicht mehr erkennen. Wegen der zu erwartenden Intensitätsverluste nach einer gewissen Bestrahlungsdauer und durch Auswahl des Kristalls nach polarisationsmikroskopischen Untersuchungen wurde darauf verzichtet, Justier- und Weißenbergaufnahmen zu machen. Der Kristall für die Messungen konnte wegen recht gut ausgebildeter Flächen optisch justiert werden und ermöglichte so ein schnelles Aufsuchen der Reflexe auf dem Diffraktometer. Die folgenden Daten ergaben sich aus Voruntersuchungen mit anderen Kristallen und mit dem Kristall, der für die Datensammlung benutzt wurde.

Kristalldaten: Kürzel SPIREN, $C_{13}H_{10}O_3$, $M = 214.1$, $a = 12.306 (5)$, $b = 18.302 (7)$, $c = 4.997 (4) \text{ \AA}$, $V = 1125.5 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$, $\mu = 7.5 \text{ cm}^{-1}$, $D_x = 1.263$, $D_m = 1.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, Kristallgröße $0.2 \times 0.15 \times 0.25 \text{ mm}$, 1262 Reflexe, 104 unbeobachtete ($I < 2\sigma$).

3.2.3.3 Strukturbestimmung

Die vorliegende rhombische Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ eignet sich wegen der durch Symmetrie begrenzten Phasen zweidimensionaler Reflexe sehr gut für die Anwendung der direkten Methoden. Die Anforderung, daß die Phasen für die Nullpunktsdefinition möglichst große $|E_H|$ -Werte besitzen sollen und daß sie in möglichst vielen Triplett vorkommen, läßt sich recht einfach erfüllen. Der seminvariante Vektor ist $H_S = (h, k, l)$, der seminvariante Modulus $\omega_S = (2, 2, 2)$. Die folgende Aufstellung gibt den Startsatz wieder.

	H			$ E $	φ_H	
13	1	0		3.37	90°	Nullpunkt
14	1	0		2.69	0°	
0	3	1		2.60	90°	
0	3	6		2.34	90°	Enantiomorph

$$\text{Es gilt: } \begin{vmatrix} 13 & 1 & 0 \bmod(2\ 2\ 2) \\ 14 & 1 & 0 \bmod(2\ 2\ 2) \\ 0 & 3 & 1 \bmod(2\ 2\ 2) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} = 1$$

Der Nullpunkt ist also eindeutig festgelegt. Der Reflex 14 1 0 bildet mit 0 3 6 wegen $h_1+h_2 = 2n$, $k_1+k_2 = 2n$, $l_1+l_2 = 2n$ eine Sem-invariante von 90° bzw. 270° . Durch Festlegen des Wertes φ_{036} auf 90° ist diese bestimmt, die enantiomorphe Form der Struktur ist ebenfalls definiert.

Weil im vorliegenden Fall eine so günstige Raumgruppe vorlag, wurde auf eine Erweiterung des Ausgangssatzes verzichtet. Diese vier Werte wurden mit Hilfe des TANGEN-Programms²⁴ auf einen Phasensatz von 232 expandiert. Die einzelnen Werte für die vier Ausgangsphasen wurden nicht auf ihren Werten festgehalten, was bei durch Symmetrie begrenzten Phasen nicht unbedingt erforderlich ist. Im vorliegenden Fall zeigte es sich jedoch, daß die Phase φ_{1410} nach dem vierten Expansionszyklus auf 180° umsprang und diesen Wert auch für die letzten beiden Zyklen behielt. Nichtsdestoweniger konnte aus einer anschließend berechneten Fouriersynthese ein Modell entnommen werden, das chemisch sinnvoll war. Am Ende der Verfeinerungen stellte sich jedoch nach Ermittlung der absoluten Konfiguration heraus, daß diese Lösung das Spiegelbild der Struktur darstellte.

3.2.3.4 Verfeinerung

Unter den Maxima, die aus der Fouriersynthese entnommen wurden, konnte lediglich der Hydroxyl-Sauerstoff von den Kohlenstoffatomen unterschieden werden. So wurden die beiden restlichen vorhandenen Sauerstoffatome als Kohlenstoffatome eingegeben und mit den restlichen, wirklichen Kohlenstoffatomen zusammen, isotrop verfeinert. Nach zwei Zyklen "least-squares" Verfeinerung mit Vollmatrix konnten anhand der Bindungslängen und der geringen Temperaturfaktoren die beiden Sauerstoffatome ausgemacht werden, die auch dann als solche in weitere Verfeinerungszyklen eingegeben wurden. Nach weiteren drei Zyklen konvergierte die Verfeinerung bei 11.8 %.

Die Temperaturfaktoren wurden nun anisotrop verfeinert, wobei der R-Wert auf 8,5% sank. Eine trotz des nur geringen Absorptionskoeffizienten durchgeführte Absorptionskorrektur ermäßigte den R-Wert um weitere 0,5 %. Aus anschließend berechneten Differenzsynthesen konnten lediglich 7 der 10 Wasserstoffatome lokalisiert und verfeinert werden. Einige davon sind nicht besonders gut in ihren Parametern definiert. Obwohl am endständigen Kohlenstoffatom Restelektronendichten (allerdings nur in der Größenordnung von $0,2 \text{ e}/\text{\AA}^3$) gefunden wurden, konnten die Methylwasserstoffatome nicht lokalisiert werden.

Da bei einigen Reflexen negative Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Struktur Faktoren auftraten, wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt. Da die Weglängen bereits bei der Absorptionskorrektur berechnet wurden und auf die neuen Datenkarten gestanzt wurden, konnte mit dem "CRYLSQ-least-squares" Programm der Extinktionskoeffizient zu $18,9 (40) \cdot 10^{-6}$ berechnet werden. Auch mit dieser Korrektur konnten die restlichen 3 Wasserstoffatome nicht gefunden werden. Die Parameter der restlichen 7 Wasserstoffatome verbesserten sich jedoch leicht. Der endgültige Gütefaktor betrug 4,2%. Bei dem benutzen Bewichtungsschema $1/\sigma^2$ lagen die mittleren Standardabweichungen bei den Bindungslängen bei $0,004 \text{ \AA}$ und bei den Bindungswinkeln bei $0,3^\circ$. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration wird zusammen mit den anderen Strukturen im Anschluß an diesen Abschnitt behandelt.

3.2.3.5 Diskussion

Es ist eigentlich erstaunlich, daß sich der Spiroketalenoläther so gut verfeinern ließ. Er ist nämlich sehr UV-empfindlich und nach Ende der Datenerfassung hatte der Referenzreflex um fast 30% abgenommen. Der entsprechende Skalierungsfaktor sorgte zwar für einen linearen Ausgleich, jedoch darf man aber nicht immer von linearen Veränderungen ausgehen. Bei Polymerisationen, die hier wohl vorliegen dürften, treten Veränderungen in den Gitter-

konstanten auf. Diese konnten auch nachgewiesen werden. Nach Abschluß der Messungen wurden die Gitterkonstanten für die Nachmessung der Bijvoet-Paare neu ermittelt. Sie unterschieden sich auch etwas von den ursprünglichen. Es ist jedoch sehr schwer, bei den Verfeinerungen diese Veränderung zu berücksichtigen. Aus diesem Grund müssen die geschätzten Standardabweichungen und die Bindungsparameter selbst mit Vorsicht betrachtet werden. Der systematische Einfluß dieser Gitterkonstantenveränderungen konnte nicht berücksichtigt werden.

Die Abbildungen 16 und 17 zeigen das Molekül mit den Bindungslängen und den Bindungswinkeln. Die Abbildung 15 stellt die absolute Stereochemie des Spiroketalenoläthers mit den thermischen Parametern dar. Die Torsionswinkel der beiden Fünfringe sind in der Tabelle 10 zusammengefaßt, während Tabelle 11 die Bindungslängen der Wasserstoffatome zeigt.

Die beiden Fünfringe sind wegen der Doppelbindungen und der Heteroatome fast planar und stehen senkrecht aufeinander. Die Doppelbindung C (7) - C (8) ist wesentlich kürzer, als die Doppelbindung C (3) - C (4), die eigentlich zu dem Diin-yliden in Konjugation stehen sollte. Noch länger ist die C (2) - C (10) Doppelbindung, die einen noch stärkeren Konjugationseffekt zum Diin zeigen sollte. Sie ist nur 0.03 Å kürzer als die Einfachbindung C (12) - C (13) zwischen den beiden Dreifachbindungen! Auch die endständige C (15) - C (14) Einfachbindung zeigt mit 1.444 (6) Å einen merklichen Konjugationseffekt.

Diese unerwarteten Effekte dürften auf die Spannung in den beiden Fünfringen zurückzuführen sein, ebenso wie die unerwartet lange C (5) - C (9) Einfachbindung neben der relativ kurzen C (9) - O (9) Hydroxylbindung. Auch die Winkel weichen wegen der Spannung in den beiden Ringen z.T. stark von ihren theoretischen Werten ab. Hier finden sich für sp^2 hybridisierte C-Atome Werte von 109° bzw. am Ylidatom C (2) von 133° ! Die lange Kette mit den Dreifachbindungen hat mit 172° auch einen Winkel, der erheblich von der angenäherten Linearität dieses Restes abweicht.

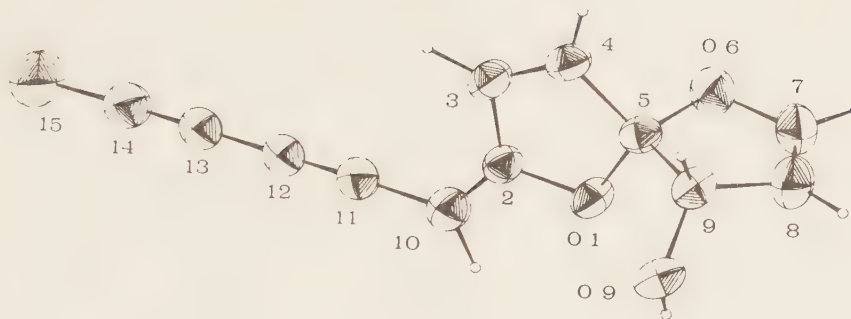


Abb. 15

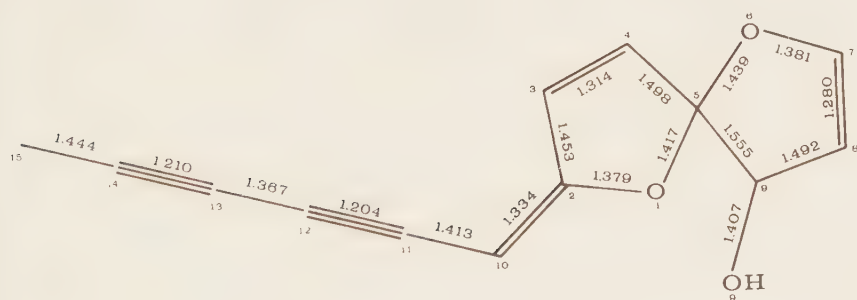


Abb. 16 : Bindungslängen (Å)

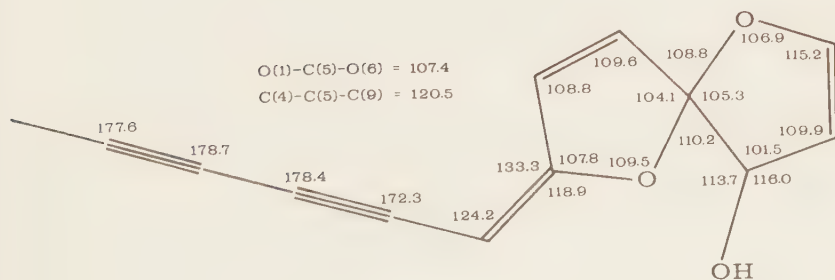


Abb. 17 : Bindungswinkel (°)

O(1)-C(2)-C(3)-C(4)	2.5°	Der Ring A ist fast planar.
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1.1°	Er bildet eine nur angedeutete
C(3)-C(4)-C(5)-O(1)	-4.1°	"envelope" Form, aus der das
C(4)-C(5)-O(1)-C(2)	5.6°	Atom O(1) um 0.08 Å heraus-
C(5)-O(1)-C(2)-C(3)	-5.1°	ragt.
O(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-0.5°	Ring B ist nicht so eben wie der
C(7)-C(8)-C(9)-C(5)	6.9°	Ring A. Bei dieser "envelope"
C(8)-C(9)-C(5)-O(6)	-10.5°	Form ragt das Atom C(5) um 0.17 Å
C(9)-C(5)-O(6)-C(7)	10.7°	aus der Ebene heraus, die von den
C(5)-O(6)-C(7)-C(8)	-6.8°	übrigen vier Atomen gebildet wird.

Tabelle 10 : Torsionswinkel

C(3) - H(3)	0.99(3) Å
C(4) - H(4)	0.94(4) Å
C(7) - H(7)	0.98(4) Å
C(8) - H(8)	0.95(3) Å
C(9) - H(91)	1.03(4) Å
O(9) - H(92)	0.84(6) Å
C(10) - H(10)	0.99(4) Å

Tabelle 11 : Bindungslängen der Wasserstoffatome

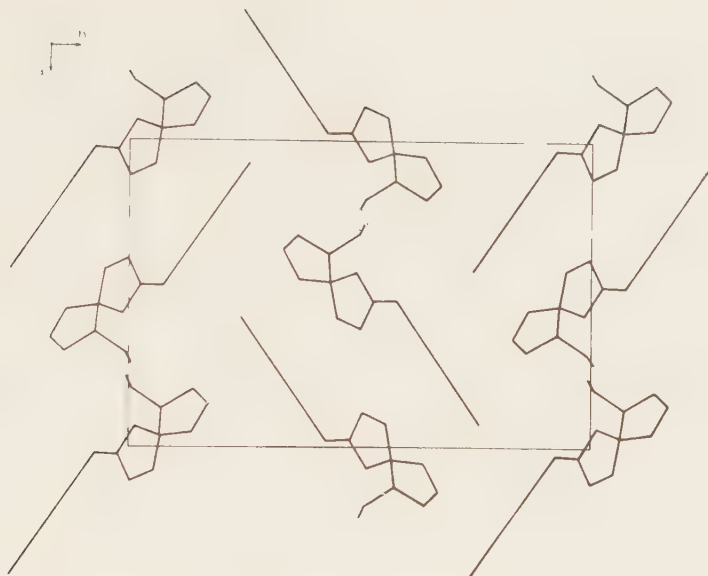


Abb. 18 : Projektion der Struktur auf (001)

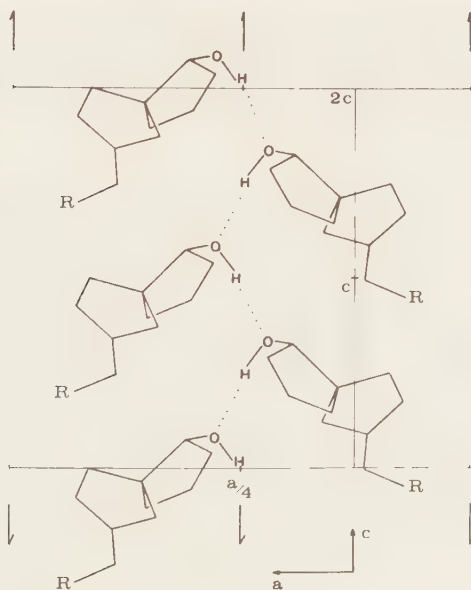


Abb. 19 : Projektion der Struktur auf (010)

Die vorhandene Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom C (9) ist an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Die Abbildung 18 zeigt eine Projektion auf (001). Die Wasserstoffatome sind als kleine Kreise eingezeichnet und die Wasserstoffbrückenbindung ist gestrichelt dargestellt. Eine bessere Darstellung dieser Zick-Zack Wasserstoffbrückenbindung gibt die (010) Projektion (Abb. 19). Diese Brückenbindung ist intermolekular und erstreckt sich über die Schraubenachse in der c-Richtung. Der O...O Abstand beträgt $2.93 \text{ \AA}$, während der O - H...O Abstand $2.09 \text{ \AA}$ beträgt. Das Wasserstoffatom ist zwischen den beiden Sauerstoffatomen nicht linear angeordnet, sondern bildet mit ihnen einen Winkel von 168° . Dieses ist ein Wert, der sehr häufig zu finden ist⁶⁰. Mit Ausnahme dieser Zick-Zack Wasserstoffbrücken in der [001] Richtung werden die Moleküle nur durch van-der-Waals'sche Kräfte zusammengehalten.

3.3 Bestimmung der absoluten Konfiguration

Vom Anfang der Verfeinerungen an wurde sowohl der normale als auch der anomale Korrekturteil der anomalen Streuung in den Berechnungen berücksichtigt. Die Werte bei Cu-K α -Strahlung für Sauerstoff $\Delta f'_O = 0.047$, $\Delta f''_O = 0.032$ und Kohlenstoff $\Delta f'_C = 0.017$, $\Delta f''_C = 0.009$ stammen aus Berechnungen von CROMER und LIBERMAN⁶¹.

Nach Abschluß der Verfeinerungen wurde ein Verfeinerungszyklus für die andere enantiomorphe Form der jeweils vorliegenden Struktur berechnet. Hierbei wurden anstelle der Inversion aller Atomkoordinaten nur die $\Delta f''$ -Werte negativ eingegeben, was den gleichen Effekt hat. Die Veränderungen aller Parameter lagen weit innerhalb ihrer Standardabweichungen. Die für die jeweilige andere enantiomorphe Form berechneten R-Werte wiesen Unterschiede zum ursprünglichen Wert im Promillebereich auf. Mit Hilfe des Hamilton-Tests³³ wurden die entsprechenden Quotienten für die jeweiligen Paare auf ihre Signifikanz untersucht. Das Ergebnis ist in der Tabelle 12 dargestellt.

	Reflexe Parameter		R_+	R_-	R_+/R_-	Signifikanz
SANCTU	1757	282	3.533	3.557	1.007	> 99.5%
LACTUC	1287	248	3.203	3.237	1.010	> 99.5%
SPIREN	1262	178	4.205	4.234	1.007	> 99.5%

Tabelle 12 : Ergebnisse des Hamilton Tests

h	k	1	Δ_{B_c}	$I(hk1-h\bar{k}1)$	$I(hk1-hk\bar{1})$	$I(h\bar{k}\bar{1}-h\bar{k}1)$	$I(h\bar{k}\bar{1}-hk\bar{1})$
1	19	1	-	--	++	-	-
2	2	6	-	++	+	+	++
2	15	6	-	--	--	--	--
2	4	9	-	-	+	-	+
4	3	4	+	++	++++	+	++++
4	8	4	+	++	++++	+++	++++
4	2	5	-	----	--	----	--
4	1	9	+	++	++	++	++
5	4	3	-	----	----	----	----
7	12	2	-	+++	+	+++	+
7	7	4	-	---	--	++++	-
7	3	6	-	---	----	--	----
8	15	2	+	++	++++	++	++++
9	3	1	+	++	++	+	+++
9	10	1	+	-	+	-	++

Tabelle 13 : Bijvoet-Differenzen für SANCTU

Die Anzahl der Zeichen gibt das Niveau der Differenz wieder

+: $\Delta < \sigma$ ++: $2\sigma > \Delta > \sigma$ +++: $3\sigma > \Delta > 2\sigma$ ++++: $\Delta > 3\sigma$

h	k	l	Δ_{B_c}	$I(hk\bar{l}-h\bar{k}l)$
6	5	0	-	----
-6	5	0	-	--
1	11	0	+	++++
-1	11	0	+	++++
-5	5	2	-	----
-2	6	4	-	----
-4	5	5	-	+
2	10	5	-	--
2	6	6	+	++++
-1	1	7	+	-
0	5	7	+	++++
0	8	7	+	++++
1	2	8	+	++++

Tabelle 14 : Bijvoet-Differenzen für LACTUC

h	k	l	Δ_{B_c}	$I(hk\bar{l}-h\bar{k}l)$	$I(hk\bar{l}-h\bar{k}l)$	$I(h\bar{k}l-h\bar{k}l)$	$I(h\bar{k}l-h\bar{k}l)$
11	2	1	-	+	----	---	-
13	2	1	+	++++	++++	++++	++++
13	4	1	+	++++	++++	++++	++++
7	6	1	-	--	+	+	-
13	10	1	-	-	+	-	-
7	16	2	-	-	--	--	-
7	18	2	-	--	+	-	+
7	2	3	-	--	-	+	----
2	8	3	-	----	+	--	--
6	14	3	+	++	++	++	++
1	8	5	+	+++	+	+	+++

Tabelle 15 : Bijvoet-Differenzen für SPIREN

Substanz	n_0/n_c	Kristallgröße	Z	f_{Mol}^2	V	$\langle I \rangle$	Methode	Literatur
1 RHODOM $C_{20}H_{18}O_7$	0.35	0.66x0.50x0.04	4	1186	1602.6	18.5	Bijvoet	64
2 L2 $C_{26}H_{36}O_8$	0.31	0.77x0.72x0.64	4	1484	2561.4	9.1	Bijvoet	64
3 FLAVON $C_{24}H_{22}O_7$	0.29	0.70x0.32x0.24	4	1334	2088.2	12.2	Bijvoet	64
4 GRAYAN $C_{22}H_{37}O_7$	0.32	0.62x0.26x0.15	4	1277	2042.5	12.2	Bijvoet	64
5 INGENO $C_{26}H_{34}O_8$	0.31	0.35x0.24x0.20	4	1482	2567.7	9.0	Bijvoet	64
6 ESTRON $C_{19}H_{24}O_3$	0.16	0.75x0.20x0.30	12	900	4986.1	4.3	Bijvoet	64
7 SOLSTI $C_{15}H_{20}O_5$	0.33	0.10x0.10x0.30	4	880	1331.8	19.8	Hamilton	37
8 SANCTU $C_{17}H_{18}O_6$	0.35	0.17x0.18x0.44	4	950	1652.4	13.9	Ham./Bij.	diese Arbeit
9 LACTUC $C_{15}H_{16}O_5$	0.33	0.25x0.40x0.30	2	876	642.8	42.4	Ham./Bij.	diese Arbeit
10 SPIREN $C_{13}H_{10}O_3$	0.23	0.20x0.15x0.25	4	670	1125.5	21.2	Ham./Bij.	diese Arbeit

Tabelle 16 : Vergleich der Kristallstrukturen nach Eignung für die absolute Konfigurationsbestimmung

Bei allen drei vorliegenden Strukturen wurde eine sehr hohe Signifikanz erreicht. Im Fall des Spiroketalenoläthers stellte sich das Spiegelbild des verfeinerten Moleküls als das mit der richtigen absoluten Konfiguration heraus. Aus diesem Grund wurden alle Parameter dem Enantiomorph entsprechend geändert.

Obwohl die Signifikanz gemäß HAMILTON doch groß war, sollten Nachmessungen von Bijvoet-Paaren die absolute Konfiguration der Moleküle bestätigen. Die HAMILTON-Methode scheint nur für relativ gut verfeinerte ($R < 5\%$) Strukturen anwendbar zu sein. Da die absoluten Differenzen zwischen den R-Werten der beiden enantiomorphen Formen für ähnlich zusammengesetzte Moleküle etwa bei 0,015 - 0,040 liegen und bei höherem R-Wert die prozentuale Differenz kleiner wird, sinkt auch die Signifikanz der Aussage mit steigenden R-Wert ab.

Die Nachmessungen der Bijvoet-Paare hängen dagegen nicht vom R-Wert ab. Hier kommt es lediglich auf einen Vergleich zwischen gemessenen (und mit allen Korrekturen versehenen) und berechneten Intensitäten ab. Allerdings tritt hier eine ganze Reihe von Problemen auf, die mit den Intensitäten der Bijvoet-Paare zusammenhängt. Die "enantiomorphempfindlichen" Reflexe sind alle recht schwach und treten auch nur bei mittleren bis großen Glanzwinkeln θ auf. Das kommt daher, daß $\Delta f''$ so gut wie θ -unabhängig ist, die Formfaktoren aber stark von θ abhängen. Deshalb kommt der anomale Anteil $\Delta f''$ erst bei größerem θ zur Geltung. Auch aus diesem Grund geht bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeitsverteilung von Bijvoet-Differenzen nicht der Wert $\Delta f''$ sondern der Wert $k_i' = \Delta f_i' / f_i'$ ein⁶².

Wegen dieser geringen Intensitäten ist auch die Zählstatistik schlecht, die Standardabweichungen sind groß. Deshalb muß die Meßzeit so erhöht werden, daß signifikante Aussagen möglich sind. Es ist allein schon wegen der enormen Beanspruchung der Diffraktometer jedoch nicht immer möglich, die Meßzeiten so zu erhöhen, daß die Bijvoet-Differenzen außerhalb der Signifikanzgrenzen

der gemessenen Intensitäten liegen. In den vorliegenden drei Fällen wurde die Zeit für einen Meßschritt auf die zehn- bzw. zwanzigfache Zeit (20 min/1⁰) der üblichen Datensammlung erhöht, was die praktische Grenze darstellen dürfte.

Große Bijvoet-Differenzen selbst können auch nur dann auftreten, wenn das Verhältnis der O- und der C Anteile zum Strukturfaktor etwa gleich sind ⁶³, d.h. wenn ein Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff von etwa 35% im Molekül vorliegt. Die meisten Moleküle, wie auch in der vorliegenden Arbeit, haben ein weit- aus ungünstigeres Verhältnis. Das bedeutet aber, daß die mittleren Bijvoet-Differenzen kleiner als das Maximum werden.

Wenn die Elementarzelle groß ist, werden die mittleren Intensitäten ebenfalls schwächer. Es wird also auch wiederum schwerer, die Bijvoet-Differenzen genau zu messen. Die mittlere Intensität in willkürlichen Einheiten ist :

$$\langle I \rangle = \sum_j f_j^2 / V^2 \quad (41)$$

Die mittlere Intensität ist also dem Quadrat des Zellvolumens umgekehrt proportional, was einen sehr großen Nachteil für große Moleküle bzw. Elementarzellen mit mehreren Molekülen in der asymmetrischen Einheit darstellt. Da die Intensität selbst von der Größe des Kristalls abhängt, läßt sich dieser Nachteil durch Verwendung großer Kristalle teilweise kompensieren. Die Züchtung großer Kristalle ist jedoch ein Problem für sich. In vielen Fällen ist man froh, überhaupt geeignete Kristalle erhalten zu haben.

Die Kristalle, die für die Bestimmung der absoluten Konfiguration in der vorliegenden Arbeit benutzt wurden, hatten bei weitem nicht die Größe, die z.B. für die Nachmessungen der Bijvoet-Differenzen bei ENGEL ⁶⁴ zu finden sind. Die Tabellen 13-15 geben Daten der vorliegenden drei Bestimmungen wieder, während Tabelle 16 Vergleichsbestimmungen aufführt.

Wie schon einmal erwähnt, beziehen sich die Bijvoet-Differenzen auf die Vektoren hkl und $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$. Wegen der Viertelkreisgeometrie des χ -Kreises des Diffraktometers sind diese Reflexe nur sehr schwer zugänglich. Deshalb sollte man darauf achten - falls man mit dem gleichen Kristall die Nachmessungen durchführen will - daß man in polaren Raumgruppen den Kristall nicht um die polare Achse aufklebt. Dann sind nämlich die entsprechenden symmetrieverwandten Reflexe der Friedel-Paare der Messung zugänglich. In den Raumgruppen der Kristallklasse $2\ 2\ 2$ sind bei der Datensammlung um jede Achse, die parallel zur φ -Achse liegt, diese symmetriebezogenen Paare zugänglich. Bei einer Datensammlung sind dann nicht hkl und $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ sondern die Paare - sofern die c -Achse parallel zur φ -Achse des Diffraktometers liegt - $hkl/h\bar{k}l$, $\bar{h}kl/\bar{h}\bar{k}l$ zu messen.

Die Auswahl der zu messenden Bijvoet-Paare erfolgte nach folgenden Kriterien. Je eine Strukturfaktorliste wurde für jede enantiomorphe Form mit den entsprechenden Korrekturen $\Delta f'$ und $\Delta f''$ berechnet, wobei $\Delta f''$ einmal negativ eingesetzt wurde. Mit der Hand wurden dann etwa 50 Reflexpaare ausgesucht, deren Differenzen $\Delta_B = ||F_c(hkl) - F_c(\bar{h}\bar{k}\bar{l})||$ am größten waren. Durch Bewichtung³⁷:

$$W = \frac{[|F_c(hkl)| - |F_c(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|]^2}{\delta^2[F_o(hkl)]} \quad (42)$$

konnten die Reflexe ausgesucht werden, deren Differenzen die größte Wahrscheinlichkeit aufwiesen, meßbar zu sein. Die Tabellen 13-15 geben die Resultate dieser Messungen wieder. Hierbei sollte noch bemerkt werden, daß nur beim Spiroketalenoläther der ursprüngliche Kristall nicht mehr benutzt werden konnte. Zwar konnten noch zwei oder drei Paare gemessen werden, jedoch für weitere Messungen war der Kristall nicht mehr geeignet, die Zerstörung war zu weit fortgeschritten. Aus diesem Grund wurde ein neuer Kristall aufgeklebt und die Bijvoet-Paare an ihm vermessen.

Die Tabellen 13-15 bestätigen im wesentlichen die Ergebnisse des Hamilton-Tests. Obwohl die Intensitäten der Bijvoet-Paare nicht so genau gemessen wurden (die R-Werte nur für die Bijvoet-Paare lagen in der Gegend von 10%) stimmten doch die Vorzeichen der berechneten und beobachteten Differenzen sehr gut überein. Die Anzahl der Zeichen gibt das Niveau der Differenz wieder.

Obwohl in den drei Fällen der vorliegenden Strukturen bei Nachmessungen die gleichen Ergebnisse wie mit dem Hamilton-Test erhalten wurden, empfiehlt sich eine Nachmessung von Bijvoet-Paaren bei Leichtatomstrukturen immer. Bei diesen geringen Differenzen sind systematische Fehler von entscheidendem Einfluß. Insbesondere erscheint bei der Nachmessung der Intensitäten die Stabilität der Generatoreinheit über längere Zeit doch von großer Bedeutung zu sein. Deshalb sollte auch bei Nachmessungen der Hamilton-Test angewendet werden. Wenn dann beide Aussagen übereinstimmen, ist die Signifikanz höher einzustufen, als bei einer Methode allein.

3.4 Zusammenfassung

Mit direkten Methoden wurden die Kristallstrukturen von drei Naturstoffen gelöst. Die Verfeinerungen des 5-Acetoxy-6-methoxykawains des Lactucins und des Spiroketalenoläthers konvergierten bei 3,5%, 3,2% und 4,2%. Die absoluten Konfigurationen dieser Moleküle konnten durch anomale Streuung von Kupferstrahlung an Sauerstoff bestimmt werden. Sowohl die Hamilton-Methode (Signifikanztests der R-Werte der enantiomorphen Strukturen) als auch die Nachmessung von Bijvoet-Paaren führten zu den gleichen Ergebnissen. Damit dürfte die absolute Stereochemie dieser drei Naturstoffe aufgeklärt sein.

4.1 Lage- und Schwingungsparameter ($\lambda^2 \times 100$) für SANCUTU

ATOM	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
O (1)	.1916(1)	.3379(1)	.9472(2)	6.1(1)	4.2(1)	5.4(1)	-2.8(1)	.4(1)	-4(1)
O (2)	.0218(2)	.3768(1)	1.0611(3)	6.1(1)	7.5(1)	8.8(1)	-1.5(1)	2.2(1)	-3(1)
O (3)	.3484(1)	.5427(1)	.9764(2)	5.9(1)	3.5(1)	5.9(1)	-0(1)	.6(1)	-8(1)
O (4)	.3066(1)	.4130(1)	.7067(1)	5.3(1)	4.7(1)	3.5(1)	-3(1)	-2(1)	.0(1)
O (5)	.4939(2)	.6130(1)	.6050(2)	6.5(1)	8.9(1)	6.6(1)	.9(1)	1.8(1)	-2(1)
O (6)	.3821(2)	.3433(1)	1.0766(2)	8.2(1)	4.0(1)	4.3(1)	5(1)	-1.4(1)	.3(1)
C (2)	.1246(2)	.3918(1)	1.0189(3)	6.1(1)	5.3(1)	4.5(1)	-3(1)	.5(1)	.2(1)
C (3)	.1797(2)	.4438(1)	1.0386(3)	5.5(1)	4.4(1)	4.4(1)	.3(1)	.5(1)	-1(1)
C (4)	.2869(2)	.4795(1)	.9703(2)	5.1(1)	3.6(1)	3.7(1)	.3(1)	-2(1)	.2(1)
C (5)	.3522(2)	.4244(1)	.8680(2)	4.9(1)	3.7(1)	3.7(1)	.2(1)	-3(1)	-1(1)
C (6)	.3227(2)	.3470(1)	.9281(2)	5.4(1)	3.7(1)	4.1(1)	.0(1)	-3(1)	-1(1)
C (7)	.3672(2)	.2494(1)	.8121(3)	6.1(1)	3.7(1)	5.2(1)	.3(1)	-5(1)	-4(1)
C (8)	.2779(2)	.2529(1)	.7109(3)	6.2(1)	3.8(1)	4.8(1)	-4(1)	-1(1)	-2(1)
C (9)	.3359(2)	.1999(1)	.5900(2)	7.1(1)	3.7(1)	4.3(1)	-4(1)	-0(1)	.1(1)
C (10)	.4636(3)	.1843(1)	.5628(3)	7.6(2)	6.6(1)	6.0(1)	-7(1)	-7(1)	-9(1)
C (11)	.4986(4)	.1344(2)	.4440(4)	8.9(2)	7.5(2)	7.5(2)	2.1(2)	.7(2)	-8(1)
C (12)	.4075(3)	.0997(1)	.3532(4)	11.5(3)	5.4(1)	5.7(1)	.3(1)	.9(2)	-1.5(1)
C (13)	.2876(3)	.1147(1)	.3787(4)	9.6(2)	5.8(1)	5.9(1)	-1.7(1)	.8(2)	-1.5(1)
C (14)	.2528(3)	.1446(1)	.4963(3)	7.3(2)	5.0(1)	5.3(1)	-1.5(1)	.4(1)	-8(1)
C (15)	.2947(3)	.5014(1)	1.0680(4)	7.7(2)	4.4(1)	8.0(2)	-1(1)	1.1(1)	-1.9(1)
C (16)	.3892(2)	.4285(1)	.5855(3)	7.0(2)	5.0(1)	4.5(1)	.1(1)	1.1(1)	-3(1)
C (17)	.3291(4)	.4447(2)	.4283(3)	11.1(3)	9.9(2)	3.7(1)	.1(2)	-6(1)	-3(1)
C (18)	.3751(4)	.2738(2)	1.1564(4)	14.1(4)	5.2(1)	5.8(2)	1.2(2)	-1.2(2)	1.3(1)

ATOM	X	Y	Z	U
H (31)	.137 (3)	.498 (2)	1.098 (3)	5.7(6)
H (51)	.442 (2)	.433 (1)	.870 (3)	3.9(5)
H (71)	.452 (1)	.285 (2)	.819 (4)	7.1(9)
H (81)	.201 (3)	.242 (2)	.712 (4)	6.5(8)
H (101)	.524 (3)	.206 (2)	.628 (4)	6.9(8)
H (111)	.577 (5)	.130 (2)	.435 (6)	9.7(13)
H (121)	.431 (3)	.066 (2)	.267 (5)	8.5(9)
H (131)	.231 (4)	.041 (2)	.313 (6)	9.3(11)
H (141)	.160 (3)	.173 (2)	.511 (4)	6.4(8)
H (151)	.218 (3)	.612 (2)	1.037 (4)	6.9(9)
H (152)	.291 (3)	.598 (2)	1.177 (4)	8.2(9)
H (153)	.345 (3)	.643 (2)	1.037 (4)	8.3(9)
H (171)	.258 (4)	.441 (4)	.431 (8)	14.6(19)
H (172)	.376 (4)	.441 (2)	.358 (5)	8.8(10)
H (173)	.287 (7)	.401 (4)	.399 (1)	16.5(23)
H (181)	.304 (4)	.268 (2)	1.188 (5)	8.2(14)
H (182)	.419 (5)	.245 (2)	1.256 (7)	11.0(14)
H (183)	.398 (3)	.233 (2)	1.095 (5)	8.6(10)

FO-FC LISTE FUER SANCTU (REIHENFOLGE: 10FO, 10FC, φ IN MILLICYCLE)

0,K,0				19	16	10	752	5	22	233	751	1	55	86	752
				20	22	17	3	5	9	101	1	2	60	68	1
2	215	215	1	21	21	20	750	7	10	103	750	3	79	77	751
4	937	1015	1					5	6	70	0	4	9*	11	8
6	424	418	0	0,K,3				5	13	140	751	5	33	34	752
8	234	244	1					11	271	268	1	6	80	79	2
10	232	233	1	0	698	734	1	11	113	117	751	7	23	20	753
12	78	75	1	1	37	33	750	12	235	241	1	8	42	41	1
14	41	42	1	2	645	663	1	13	14	142	751	9	97	97	752
16	142	142	1	3	130	125	751	14	45	48	3	10	79	79	2
18	58	56	2	4	209	227	1	15	4*	12	754	11	20	10	250
20	58	53	2	5	284	280	750	16	2	28	2	12	22	16	998
22	145	137	1	6	150	168	1	17	5*	3	250	13	84	79	751
				7	107	116	250	18	25	23	3				
0,K,1				8	148	152	1000	19	15	14	249	0,K,9			
				9	73	75	751					0	140	136	2
0	602	667	1	10	82	81	2	0,K,6				1	47	44	751
1	637	701	750	11	56	60	752	0	213	202	1	2	46	46	1
2	286	305	0	12	60	57	1	1	4*	11	750	3	9*	2	779
3	71	71	752	13	177	179	751	2	31	28	3	4	16	15	6
4	41	36	997	14	246	247	1	3	40	41	751	5	30	27	752
5	527	545	750	15	43	39	753	4	196	196	1	6	8*	8	500
6	437	444	1	16	9*	9	3	5	157	154	751	7	33	33	753
7	355	353	751	17	38	40	752	6	65	69	1	8	8*	3	989
8	399	395	1	18	9*	1	79	7	61	59	751	9	20	18	752
9	128	121	751	19	35	39	751	8	75	76	0	10	43	41	2
10	330	316	1	20	70	67	1	9	14	14	250	0,K,10			
11	58	61	751	21	40	40	750	10	73	71	1	0	18	14	3
12	102	99	1	0,K,4				11	38	38	751	1	8*	4	245
13	134	143	751	0	97	88	500	12	86	84	2	2	8*	11	996
14	104	102	2	1	39	28	752	13	4*	10	752	3	42	39	250
15	83	81	751	2	85	86	1	14	65	65	2	1,K,0			
16	274	274	1	3	133	130	751	15	75	74	752	1	292	311	1
17	9*	2	238	4	255	246	1	16	27	24	999	2	600	625	1
18	74	73	2	5	362	366	751	17	42	38	752	3	563	578	0
19	9*	2	250	6	293	296	1	0,K,7				4	225	234	1000
20	19	21	3	7	148	150	751	0	102	97	0	5	84	77	0
21	59	58	751	8	38	49	999	1	13	14	245	6	478	495	0
22	35	28	2	9	261	264	751	2	116	116	2	7	610	637	1
0,K,2				10	210	212	1	3	22	16	751	8	294	300	1
01397E1650	0			11	14	12	753	4	215	216	1	9	356	364	1
2	491	511	0	12	97	92	2	5	194	185	751	10	105	102	2
3	146	152	751	13	44	45	751	6	245	244	1	11	74	70	500
4	761	793	0	14	158	162	1	7	5	54	751	12	412	414	1
5	944	985	751	15	20	14	750	8	129	128	1	13	349	350	1
6	745	774	1	16	9*	5	7	9	62	62	753	14	217	213	1
7	85	85	250	17	53	51	752	10	4*	9	500	15	15	13	4
8	19	18	3	18	28	26	2	11	37	39	752	16	133	129	1
9	366	371	751	19	8*	1	230	12	31	33	3	17	74	73	2
10	159	160	1	20	8*	8	0	13	4*	3	250	18	75	75	1
11	8*	0	250	0,K,5				14	30	27	1	19	30	27	2
12	56	58	1	0	142	152	0	15	15	15	250	20	93	90	2
13	37	39	752	1	159	163	750	16	135	133	1	21	36	34	500
14	204	200	1	2	163	163	1	0,K,8				22	19	18	500
15	115	115	750	3	96	92	751	0	154	156	2				
16	175	170	2	4	110	106	1								
17	79	80	751												
18	41	39	2												

FO-FC LISTE FUER SANCTU (REIHENFOLGE: 10FO, 10FC, φ IN MILLICYCLE)

1,K,1			7 137	132 87	18	~*	4 233	1,K,9		
			8 363	361 934	19	32	33 815			
0 376	392 751		9 264	266 110				0 13	12 756	
1 377	387 753		10 230	233 450		1,*,6		1 85	80 202	
2 830	860 22	11 30	27 844					2 51	49 794	
3 429	442 21	12 44	45 794		0 87	89 751		3 43	42 956	
4 899	942 989	13 70	72 760		1 84	84 101		4 17	17 950	
5 571	606 76	14 118	114 980		2 14	141 955		5 36	35 782	
6 224	231 139	15 151	151 219		3 17	172 232		6 44	42 905	
7 103	109 103	16 59	60 757		4 4*	10 980		7 23	24 184	
8 415	408 903	17 28	28 763		5 25	268 859		8 39	39 954	
9 199	197 164	18 71	70 860		6 61	64 975		9 26	26 850	
10 79	79 240	19 28	31 997		7 87	86 788		10 51	31 227	
11 227	225 198	20 56	55 886		8 231	237 954				
12 71	67 986	21 40	36 73		9 54	54 28		1,K,10		
13 27	28 795				10 10*	108 13		0 48	50 751	
14 246	248 44	1,K,4			11 77	79 873		1 42	38 971	
15 51	52 809				12 161	156 877		2 20	19 848	
16 87	84 178	0 16	16 750		13 70	71 925		2,K,0		
17 138	135 841	1 197	200 896		14 42	47 20		0 849E	950 0	
18 70	68 160	2 213	210 246		15 99	98 190		11033	1119 0	
19 29	29 928	3 86	85 85		16 42	43 904		2 202	229 0	
20 100	96 978	4 49	51 37		17 28	29 794		3 111	104 0	
21 78	75 160	5 193	188 33		1,K,7			4 431	425 1	
22 40	37 172	6 102	109 136					5 335	359 0	
		7 100	102 884		0 ~*	6 250		6 148	136 1	
1,K,2			8 261	260 829	1 77	77 42		7 63	57 1	
0 46	53 753	9 105	106 235		2 87	86 28		8 143	136 2	
1 127	123 916	10 180	186 869		3 123	126 964		9 358	357 1	
2 348	345 228	11 186	193 225		4 225	231 34		10 311	305 1	
3 666	702 139	12 219	225 887		5 117	119 116		11 268	269 1	
4 178	187 800	13 148	150 989		6 44	48 147		12 127	136 1	
5 266	275 225	14 48	49 96		7 103	107 16		13 123	126 1	
6 283	284 11	15 9*	12 769		8 137	137 981		14 93	105 1	
7 153	146 246	16 50	52 218		9 32	33 222		15 210	216 1	
8 397	396 113	17 15	9 772		10 36	37 69		16 90	89 1	
9 253	241 50	18 9*	12 28		11 21	23 55		17 133	138 1	
10 42	46 6	19 57	58 189		12 62	59 216		18 54	56 2	
11 83	81 198	20 29	28 884		13 39	38 153		19 57	57 2	
12 218	222 807	1,K,5			14 43	44 236		20 40	43 1	
13 129	124 135				15 37	33 219		21 92	94 2	
14 148	145 974	0 136	133 751		16 23	24 66		22 107	102 1	
15 92	95 883	1 171	179 214		1,K,8			2,K,1		
16 49	49 80	2 114	105 953		0 157	154 751		1 345	343 34	
17 71	69 157	3 168	159 924		1 63	70 248		2 476	495 853	
18 9*	6 815	4 54	52 838		2 147	146 925		3 787	827 973	
19 35	37 155	5 160	166 227		3 4*	5 753		4 507	526 241	
20 21	21 989	6 67	66 752		4 54	58 869		5 401	405 44	
21 32	29 99	7 139	143 121		5 5*	5 824		6 118	112 55	
1,K,3			8 53	55 898	6 63	63 162		7 113	91 142	
0 281	295 751	9 48	50 58		7 14	15 82		8 270	276 808	
1 62	64 1	10 90	90 148		8 102	100 47		9 139	139 140	
2 214	218 181	11 27	29 3		9 32	32 238		10 87	79 218	
3 223	223 942	12 125	120 895		10 16	17 87				
4 90	91 34	13 91	91 763		11 53	51 791				
5 371	365 773	14 105	106 838		12 67	64 20				
6 175	173 219	15 43	43 199		13 31	30 866				
		16 18	18 837							
		17 9*	12 909							

2, K, 1			19	12	10 954	10 244 161	3, K, 0		
11	210	207 935	20	27	25 245	61 61 752			
12	95	97 983	21	67	65 111	31 33 159	1	838	840
13	26	26 195	2, K, 4			142 140 237	2	502	520
14	54	50 900				90 95 112	3	105	113 499
15	235	237 977	0	332	342 1	107 107 770	4	177	172 1
16	157	152 74	1	522	528 134	1 19 170	5	42	28 1
17	92	92 865	2	120	117 705	11 235	6	338	326 1
18	69	65 54	3	328	327 934	21 114	7	122	128 0
19	58	58 18	4	168	166 821	24 81	8	244	234 0
20	35	33 780	5	127	123 874	7 779	9	203	209 1
21	41	39 233	6	43	33 215	10 14 16 4			
			7	80	73 215	11 291 298 1			
2, K, 2			8	125	130 849	12 99 97 1			
0	207	1211000	9	106	103 189	13 112 1111000			
1	493	498 123	10	140	136 149	14 20 18 3			
2	232	231 21	11	123	127 772	15 105 106 1			
3	265	270 697	12	136	135 892	16 9* 4 495			
4	134	103 38	13	116	115 753	17 40 39 2			
5	392	372 945	14	71	67 856	18 28 31 2			
6	470	471 937	15	61	61 246	19 26 26 0			
7	136	137 828	16	51	49 928	20 68 66 1			
8	149	141 901	17	72	711000	21 8* 13 0			
9	94	88 907	18	36	35 237	3, K, 1			
10	59	55 176	19	18	19 30	0 120 113 750			
11	109	105 970	20	34	33 791	1 359 378 109			
12	116	111 795	2, K, 5			2 173 183 936			
13	94	100 792				3 118 114 967			
14	146	148 854	0	200	204 1	4 305 303 217			
15	111	114 967	1	79	80 229	5 163 160 937			
16	231	226 86	2	147	151 190	6 221 217 934			
17	129	128 107	3	166	182 897	7 119 115 168			
18	55	56 35	4	105	107 929	8 358 347 918			
19	19	20 953	5	100	97 759	9 231 242 83			
20	26	24 168	6	118	118 46	10 105 108 198			
21	25	23 103	7	81	73 202	11 103 105 216			
			8	105	104 80	12 42 41 143			
2, K, 3			9	179	180 932	13 74 72 753			
0	319	322 1	10	151	151 831	14 112 114 187			
1	303	320 922	11	158	158 952	15 20 18 36			
2	152	138 67	12	180	183 14	16 83 79 219			
3	291	284 248	13	66	64 127	17 101 102 58			
4	415	404 821	14	36	34 60	18 75 73 821			
5	302	300 150	15	55	53 133	19 42 39 940			
6	269	262 239	16	9*	3 26	20 23 22 133			
7	384	373 199	17	39	39 985	21 29 32 182			
8	219	218 225	18	19	36 760				
9	49	52 840	19	15	16 951	1, K, 4			
10	132	130 110	2, K, 6			3, K, 2			
11	84	84 965				0 76 66 249			
12	113	118 149	0	98	94 1	1 353 373 174			
13	89	88 49	1	105	101 977	2 519 531 844			
14	70	70 131	2	58	57 826	3 156 160 768			
15	43	46 785	3	145	146 918	4 139 140 908			
16	47	48 889	4	17	21 33	5 276 269 222			
17	98	99 950	5	58	55 848	6 345 346 929			
18	56	55 172	6	60	61 164				

FO-FC LISTE FUER SANCTU (REIHENFOLGE: 10FO, 10FC, φ IN MILLICYCLE)

3,K,2				16	49	50	88	10	27	24	235	4,K,1			
				17	9*	9	250	11	2*	30	921				
7	294	289	28	18	54	52	949	12	4*	50	239	0	624	654	1
8	173	175	832	19	8*	9	160	13	4*	42	109	1	183	182	27
9	91	94	801					14	4*	41	212	2	156	163	882
10	155	154	107	3,K,5				15	24	22	965	3	138	148	946
11	90	90	32					3,K,8				4	238	225	883
12	61	62	978	0	63	62	249					5	188	191	22
13	92	89	940	1	198	193	917	0	12*	127	751	6	116	115	69
14	33	31	151	2	109	108	244	1	83	87	978	7	196	196	80
15	20	18	843	3	181	180	82	2	6*	66	821	8	59	56	999
16	77	75	891	4	181	181	852	3	8*	85	918	9	63	60	968
17	35	33	240	5	210	211	938	4	54	55	228	10	172	172	50
18	19	22	226	6	57	55	210	5	54	54	122	11	53	49	139
19	42	43	844	7	46	48	55	6	22	25	787	12	77	79	880
20	39	38	88	8	186	191	60	7	8*	13	169	13	51	48	850
21	40	38	24	9	92	94	247	8	42	45	182	14	15	16	929
3,K,3				10	50	49	187	9	48	46	821	15	91	96	85
				11	85	86	36	10	29	25	902	16	96	97	977
0	385	395	751	12	103	100	798	11	31	28	108	17	118	126	970
1	86	97	832	13	49	50	958	12	24	26	247	18	56	55	105
2	207	209	74	14	75	75	928	3,K,9				19	48	52	31
3	314	308	995	15	20	21	850					20	29	28	101
4	267	273	249	16	21	22	195	0	31	31	752	21	23	27	132
5	298	292	760	17	8*	6	805	1	35	33	32	4,K,2			
6	301	303	88	18	38	41	158	2	106	98	205	0	77	66	0
7	97	94	30	3,K,6				3	13	11	763	1	337	333	882
8	67	61	500					4	31	32	25	2	202	200	67
9	185	189	870	0	114	114	752	5	37	37	227	3	105	110	67
10	30	31	978	1	56	54	932	6	13	14	958	4	177	174	149
11	96	98	908	2	42	45	113	7	8*	4	63	5	297	307	141
12	156	155	187	3	117	118	139	8	8*	7	937	6	151	144	903
13	64	62	859	4	222	224	161	4,K,0				7	198	192	140
14	118	117	87	5	149	149	896	0	187	202	0	8	141	132	127
15	82	82	210	6	137	142	802	1	87	80	500	9	96	95	757
16	30	29	843	7	141	140	932	2	22	4	5	10	148	151	996
17	109	108	789	8	29	31	801	3	5*	47	999	11	155	152	990
18	84	83	226	9	61	64	972	4	31*	320	1	12	46	45	245
19	20	19	754	10	17	19	774	5	183	175	1	13	66	69	860
20	19	18	969	11	24	20	190	6	76	86	999	14	130	133	127
3,K,4				12	123	128	761	7	199	196	1	16	76	78	239
				13	73	72	814	8	301	299	1	17	49	51	915
0	111	108	750	14	59	57	793	9	53	55	999	18	73	72	244
1	455	456	212	15	32	35	179	10	84	96	2	19	22	22	905
2	315	311	220	16	66	68	799	11	49	53	0	20	61	59	963
3	234	232	188	17	33	34	147	12	82	77	1	4,K,3			
4	339	344	184	3,K,7				13	159	149	1	0	58	55	1
5	40	38	796					14	123	111	1	1	62	57	761
6	229	228	844	0	118	118	751	15	28	31	500	2	132	140	873
7	63	60	904	1	118	118	63	16	103	106	2	3	178	170	827
8	125	128	783	2	133	138	192	17	179	183	2	4	148	154	80
9	42	41	942	3	144	145	112	18	39	36	2	5	121	111	803
10	142	144	795	4	75	75	951	19	45	43	2	6	200	200	900
11	72	72	753	5	31	35	879	20	53	58	2	5	121	111	803
12	67	69	964	6	45	43	788	21	82	79	1				
13	117	121	921	7	111	110	34								
14	73	75	241	8	89	88	36								
15	31	33	83	9	87	87	981								

FO-FC LISTE FUER SANCTU (REIHENFOLGE: 10FO, 10FC, φ IN MILLICYCLE)

4,K,3				17	53	49	839	2	42	41	983	4	149	152	977
6	200	200	900	18	30	24	873	3	12	19	977	5	86	89	144
7	153	136	142	4,K,6				4	42	38	921	6	258	255	146
8	53	55	868	0	37	37	2	5	17	14	108	7	43	40	891
9	30	27	84	1	41	36	156	6	42	46	887	8	147	153	821
10	122	120	882	2	78	79	799	7	27	26	960	9	203	205	31
11	9*	7	964	3	22	20	157	5,K,6				10	195	197	860
12	107	107	766	4	9*	5	966	1	114	116	1	11	97	99	130
13	22	21	165	5	29	29	790	2	410	396	0	12	109	109	241
14	148	149	903	6	142	146	49	3	477	472	1	13	52	53	963
15	35	34	816	7	21	21	992	4	102	95	2	14	90	94	927
16	27	24	23	8	74	76	104	5	309	306	1	15	48	51	151
17	118	117	72	9	34	34	934	6	43	40	1	16	51	48	5
18	40	39	880	10	151	153	152	7	254	260	2	17	54	50	112
19	61	57	874	11	92	86	208	8	24	23	0	18	15	11	850
20	62	58	942	12	108	108	879	9	84	80	1	19	21	18	861
4,K,4				13	48	47	946	10	201	191	1	20	45	48	163
0	133	120	0	14	42	44	958	11	173	170	1	5,K,3			
1	65	64	949	15	23	23	38	12	103	102	1	0	8*	2	775
2	163	157	102	16	8*	5	22	13	23	21	0	1	174	163	973
3	26	27	985	4,K,7				14	129	127	1	2	115	110	924
4	236	237	781	0	65	64	1	15	32	31	998	3	58	59	113
5	148	157	808	1	62	58	24	16	17	17	998	4	48	43	957
6	162	158	832	2	53	57	24	17	9*	4	0	5	153	154	824
7	97	98	973	3	62	65	895	18	9*	5	4	6	266	264	114
8	46	45	949	4	33	30	802	19	8*	7	10	7	184	182	890
9	97	98	779	5	111	114	16	20	73	74	2	8	49	51	143
10	52	55	44	6	107	109	880	5,K,1				9	91	93	41
11	75	77	146	7	25	28	198	0	351	338	751	10	48	51	757
12	120	124	65	8	32	31	959	1	153	149	149	11	28	26	6
13	95	92	839	9	36	37	954	2	30	25	166	12	68	68	138
14	84	84	993	10	35	36	143	3	132	130	906	13	56	53	140
15	32	31	985	11	42	49	28	4	162	174	50	14	19	18	71
16	50	50	248	12	33	32	873	5	27	26	760	15	42	44	821
17	43	44	75	13	43	39	825	6	174	172	826	16	94	95	782
18	16	13	961	14	8*	9	109	7	42	46	155	17	63	61	229
19	18	17	940	4,K,5				8	171	163	976	18	42	40	237
4,K,5				4,K,8				9	193	195	82	19	8*	8	878
0	96	97	0	0	18	18	2	10	93	95	808	5,K,4			
1	84	79	103	1	19	18	798	11	43	45	901	0	351	349	751
2	46	47	56	2	36	37	2	12	76	78	205	1	32	33	944
3	103	100	962	3	9*	7	181	13	103	101	870	2	133	127	216
4	90	84	14	4	63	63	774	14	82	85	9	3	47	34	890
5	92	91	17	5	51	53	35	15	73	73	904	4	126	128	10
6	50	50	953	6	47	50	959	16	76	74	959	5	115	115	198
7	40	36	192	7	26	25	752	17	44	42	229	6	79	81	880
8	68	67	954	8	26	27	26	18	59	60	930	7	56	57	783
9	51	52	881	9	72	73	221	19	17	20	55	8	42	42	108
10	53	49	204	10	31	33	162	20	24	30	889	9	38	32	878
11	157	155	955	11	30	30	875	5,K,2				10	161	161	761
12	104	110	897	4,K,9				0	34	29	753	11	84	89	817
13	50	45	810	0	45	43	2	1	183	177	9	12	64	67	81
14	50	51	817	1	24	23	986	2	84	75	961	13	9*	6	171
15	21	21	11	4,K,6				3	191	178	947	14	62	59	190
16	16	13	99	0	37	37	2	5,K,3				15	35	36	32

FO-FC LISTE FUER SANCTU (REIHENFOLGE: 10FO, 10FC, φ IN MILLICYCLE)

5,K,4				12	25	27	818	9	91	68	783	1	127	126	59
				13	8*	7	132	10	15*	155	949	2	203	200	198
16	35	37	188					11	8*	88	986	3	98	98	922
17	49	49	943	5,K,8				12	3*	38	779	4	86	84	150
18	37	39	822					13	9*	97	771	5	161	159	102
5,K,5				0	45	46	752	14	61	64	998	6	101	98	759
				1	24	22	68	15	1*	16	192	7	34	35	248
0	38	39	751	2	22	27	207	16	83	83	80	8	69	67	148
1	55	50	862	3	68	64	898	17	4*	43	946	9	161	163	757
2	78	76	73	4	93	90	793	18	50	52	62	10	58	57	8
3	118	120	248	5	44	41	164	19	8*	13	948	11	37	39	47
4	79	79	780	6	60	61	926	6,K,2				12	93	92	64
5	115	119	764	7	22	24	18					13	57	63	214
6	98	96	160	8	30	32	42					14	45	50	46
7	119	124	82	9	55	51	753	0	27*	258	1	15	33	32	68
8	103	108	32	10	8*	14	897	1	100	87	901	16	45	42	204
9	40	40	881	5,K,9				2	125	117	101	17	27	24	2
10	90	88	101					3	123	116	221	6,K,5			
11	40	41	125	0	8*	4	770	4	8*	73	57				
12	45	48	166	1	22	23	208	5	12*	112	200	0	70	74	1
13	19	19	763	2	43	44	248	6	62	51	925	1	21	18	893
14	43	43	985	3	25	25	58	7	49	51	862	2	52	50	812
15	60	58	65	4	50	51	814	8	9*	100	227	3	134	136	903
16	21	21	108	5	21	22	175	9	8*	89	212	4	107	106	209
17	22	22	74	6,K,0				10	52	50	910	5	116	116	4
5,K,6				0	675	665	1	11	202	200	4	6	38	38	62
0	24	25	752	1	119	131	1	12	115	1201000		7	94	96	778
1	62	63	917	2	144	145	1	13	40	38	246	8	44	47	871
2	107	105	769	3	64	64	1	14	64	70	871	9	60	61	901
3	126	125	817	4	88	66	2	15	33	34	90	10	48	48	170
4	50	49	969	5	214	219	2	16	31	32	73	11	84	81	958
5	103	109	768	6	74	69	2	17	34	40	156	12	52	52	982
6	76	71	224	7	20	22	1	18	2*	25	107	13	86	82	86
7	57	56	77	8	126	118	1	19	33	35	767	14	39	39	936
8	124	123	46	9	96	881000		6,K,3				15	31	30	206
9	15	13	910	10	103	109	1	0	15*	157	2	16	50	49	864
10	38	38	920	11	65	60	1	1	115	121	5	6,K,6			
11	22	22	933	12	102	97	1	2	105	101	155	0	120	116	1
12	47	49	157	13	61	58	0	3	104	111	860	1	48	47	858
13	16	20	810	14	25	23	0	4	54	52	818	2	45	41	60
14	22	20	45	15	134	131	1	5	214	209	956	3	95	97	945
15	8*	9	810	16	9*	2	500	6	123	127	832	4	83	83	57
5,K,7				17	68	69	2	7	125	127	814	5	56	56	859
0	37	32	250	18	43	41	500	8	63	65	912	6	43	42	17
1	63	64	82	19	8*	5	5	9	6*	68	787	7	32	32	174
2	81	80	227	6,K,1				10	20*	208	840	8	53	51	247
3	56	56	246	0	250	233	1	11	37	38	8	9	60	59	881
4	106	108	909	1	317	307	959	12	67	67	803	10	49	48	794
5	63	65	243	2	161	162	148	13	123	122	785	11	13	18	864
6	9*	9	101	3	21	17	183	14	54	53	958	12	64	63	805
7	28	29	155	4	131	131	854	15	52	49	781	13	27	26	114
8	66	68	16	5	240	224	969	16	25	25	43	14	8*	1	779
9	47	48	972	6	114	120	940	17	4*	44	849	6,K,7			
10	25	21	875	7	46	45	894	18	77	72	801	0	85	85	1
11	45	47	852	8	41	37	180	6,K,4							
								0	2*	25	500				

FO-FC LISTE FUER SANCTU (REIHENFOLGE: 10FO, 10FC, φ IN MILLICYCLE)

6,K,7				7,K,4				7,K,8			
1	94	97	986	6	47	47	815	0	2	30	750
2	41	42	863	7	36	42	978	1	16	165	898
3	44	46	911	8	81	77	914	2	30	32	102
4	90	86	236	9	182	187	17	3	80	81	192
5	32	35	774	10	141	143	243	4	122	123	202
6	66	73	844	11	125	131	118	5	132	130	962
7	13	13	923	12	37	38	243	6	71	68	86
8	63	65	894	13	50	51	118	7	24	25	965
9	30	30	880	14	33	32	924	8	74	77	145
10	13	17	786	15	37	37	65	9	6	66	971
11	21	19	231	16	66	65	897	10	3	39	70
12	17	13	246	17	9*	19	58	11	150	157	204
				18	21	26	57	12	52	49	124
								13	41	42	989
								14	57	54	804
								15	55	54	758
								16	1	12	813
6,K,8				7,K,2				7,K,5			
0	75	77	1	0	49	47	751	0	27	28	249
1	36	38	33	1	27	26	167	1	87	89	146
2	26	25	913	2	16	15	121	2	124	127	42
3	18	20	49	3	66	64	59	3	64	69	825
4	42	41	155	4	99	102	989	4	19	21	775
5	55	54	112	5	84	83	771	5	141	144	200
6	76	74	834	6	49	48	124	6	29	30	929
7	23	19	213	7	58	60	939	7	96	100	935
8	8*	3	848	8	120	118	964	8	17	20	927
9	24	23	959	9	204	204	974	9	22	19	802
				10	74	72	839	10	39	36	982
				11	125	131	208	11	60	66	213
				12	24	22	965	12	32	34	883
				13	52	54	41	13	44	43	786
				14	60	61	70	14	44	44	833
				15	79	81	804	15	31	31	800
				16	20	21	760				
				17	45	44	826				
				18	32	33	971				
6,K,9				7,K,3				7,K,6			
0	19	19	3	0	232	234	751	0	154	154	752
1	14	16	979	1	133	128	800	1	26	22	214
				2	61	63	128	2	39	38	790
				3	103	110	761	3	19	21	156
				4	90	90	759	4	72	71	195
				5	237	236	238	5	107	116	789
				6	177	180	797	6	62	62	820
				7	85	87	133	7	45	45	77
				8	37	39	224	8	25	21	761
				9	70	72	80	9	31	26	25
				10	57	56	193	10	50	51	48
				11	28	28	188	11	27	27	31
				12	41	41	822	12	35	31	831
				13	80	87	855	13	32	33	871
				14	35	36	203				
				15	82	85	823				
				16	32	30	155				
				17	53	55	768				
7,K,1				7,K,7				8,K,0			
0	119	121	751	0	2	23	750	0	34	35	2
1	168	160	810	1	1	18	883	1	15	10	5
2	77	68	61					2	33	32	1
3	68	62	946					3	118	112	1
								4	121	116	1
								5	81	79	1
								6	52	48	1
								7	10*	8	997
								8	31	33	3
								9	206	203	1
								10	108	107	1
								11	22	24	1
								12	30	28	2
								13	9*	2	972
								14	46	46	0
								15	29	35	2
								16	14	13	4
								17	8*	6	3
7,K,1				8,K,1				8,K,1			
0	119	121	751	0	80	78	1	0	80	78	1
1	168	160	810	1	57	58	63	1	57	58	63
2	77	68	61	2	35	34	58	2	35	34	58
3	68	62	946	3	33	27	896	3	33	27	896
				4	53	54	901	4	53	54	901
				5	46	43	6	5	46	43	6
				6	99	100	58	6	99	100	58
				7	147	144	61	7	147	144	61
				8	33	33	67	8	33	33	67
				9	108	111	907	9	108	111	907
				10	70	66	10	10	70	66	10
				11	110	111	960	11	110	111	960
				12	77	76	71	12	77	76	71
				13	41	43	838	13	41	43	838
				14	19	18	865	14	19	18	865
				15	46	46	62	15	46	46	62
				16	54	56	65	16	54	56	65

[illegible]

FO-FC LISTE FUER SANCTU (REIHENFOLGE: 10FO, 10FC, φ IN MILLICYCLE)

9,K,7				1 127 126 230	10,K,5				7 34 41 7
				2 18 13 781					8 53 56 997
1 16	21 188			3 30 29 82	0 11*	12 3			9 36 36 13
2 35	23 210			4 52 53 992	1 21	20 133	10 55	67 940	
3 38	37 227			5 83 81 168	2 34	34 90	11 36	27 248	
4 11*	17 8			6 41 38 994	3 29	28 889	12 24	26 72	
5 10*	19 967			7 133 132 151	4 57	57 907			
				8 53 53 929	5 3*	35 135	11,K,2		
10,K,0				9 18 20 970	6 23	21 820			
				10 49 46 34	7 1*	13 916	0 43	42 752	
0 110	115 2			11 34 35 103	8 29	31 802	1 50	52 103	
1 26	25 1			12 24 25 229	9 23	23 756	2 56	59 946	
2 31	30 1			13 26 25 950					3 64 63 105
3 34	34 1			10,K,3				4 9*	7 962
4 60	63 2							5 15	15 184
5 37	41 0							6 49	50 771
6 62	62 1	0 145	139 1	0 4*	45 2				
7 79	77 1	1 50	48 966	1 25*	7 51	7 18	24 812		
8 76	74 0	2 42	40 772	2 21*	35 809	8 45	51 70		
9 16	19 0	3 54	56 238	3 1*	21 68	9 32	31 19		
10 11*	11 500	4 75	75 819	4 12*	21 898	10 18	22 845		
11 12*	1 45	5 39	38 155	5 10*	8 868	11 60	59 195		
12 61	61 2	6 35	34 94	6 9*	14 935	11,K,3			
13 18*	25 3	7 52	50 80	11,K,0					
14 12*	11 997	8 50	49 213	1 21	19 500	0 14	15 752		
				9 48	46 28	1 40	40 762		
10,K,1				10 21	16 174	2 48	45 982		
				11 24	24 766	3 35	33 919		
0 10*	0 844	12 70	66 45	4 10*	5 994	4 46	47 13		
1 57	56 832	13 26	27 5	5 54	55 2	5 37	37 907		
2 76	79 964	10,K,4				6 35	37 1	6 22	24 989
3 52	51 43					7 14*	2 976	7 54	53 904
4 18	14 88					8 43	44 2	8 9*	13 137
5 76	77 966	0 10*	12 0	9 19*	11 500	9 15	19 882		
6 130	130 1	1 19	15 160	10 15*	9 0	10 8*	8 160		
7 109	107 984	2 34	33 174	11 24*	26 1	11,K,4			
8 48	47 819	3 28	22 951	12 28*	9 4				
9 33	30 897	4 30	28 912	11,K,1				0 45	48 751
10 38	37 143	5 27	26 140					1 12*	24 993
11 10*	8 826	6 49	45 243					2 35	44 980
12 27	32 100	7 45	46 5	0 10*	1 216	3 21	21 137		
13 13	9 166	8 9*	9 889	1 79	79 977	4 35	31 18		
14 40	37 73	9 24	23 925	2 35	37 131	5 54	50 792		
				10 27	27 756	6 9*	6 32		
10,K,2				11 14	9 25	7 23	20 888		
								8 30	29 851
0 20	12 2					4 10*	9 125		
								5 54	59 827
								6 1*	20 127
								7 23	20 888
								8 30	29 851

4.3 BIJVOET-PAARE

HKL	SANCTU	1	1	19	1	446.89	24.4087
HKL	SANCTU	1	1	-19	1	496.13	24.2557
HKL	SANCTU	1	1	-19	-1	483.08	24.1790
HKL	SANCTU	1	1	19	-1	447.15	24.2200
HKL	SANCTU	1	2	2	6	308.84	17.1771
HKL	SANCTU	1	2	-2	6	279.91	17.1907
HKL	SANCTU	1	2	-2	-6	295.12	17.2878
HKL	SANCTU	1	2	2	-6	283.65	17.1316
HKL	SANCTU	1	2	15	6	536.45	27.0365
HKL	SANCTU	1	2	-15	6	608.17	26.9032
HKL	SANCTU	1	2	-15	-6	533.60	27.0872
HKL	SANCTU	1	2	15	-6	607.39	26.4906
HKL	SANCTU	1	2	4	9	155.30	18.5578
HKL	SANCTU	1	2	-4	9	169.54	18.5101
HKL	SANCTU	1	2	-4	-9	155.44	18.3907
HKL	SANCTU	1	2	4	-9	153.03	18.2980
HKL	SANCTU	1	4	3	4	620.04	19.5217
HKL	SANCTU	1	4	-3	4	588.75	19.7204
HKL	SANCTU	1	4	-3	-4	602.81	19.9730
HKL	SANCTU	1	4	3	-4	512.82	19.6382
HKL	SANCTU	1	4	8	4	1411.17	19.6824
HKL	SANCTU	1	4	-8	4	1335.93	20.0903
HKL	SANCTU	1	4	-8	-4	1401.97	20.1902
HKL	SANCTU	1	4	8	-4	1271.22	19.7147
HKL	SANCTU	1	4	2	5	1632.55	19.8207
HKL	SANCTU	1	4	-2	5	1746.44	20.1248
HKL	SANCTU	1	4	-2	-5	1632.66	20.1793
HKL	SANCTU	1	4	2	-5	1677.79	20.1743
HKL	SANCTU	1	4	1	9	390.07	20.0652
HKL	SANCTU	1	4	-1	9	353.73	20.0464
HKL	SANCTU	1	4	-1	-9	392.25	19.9333
HKL	SANCTU	1	4	1	-9	348.48	19.8937
HKL	SANCTU	1	5	4	3	2048.68	21.2511
HKL	SANCTU	1	5	-4	3	2756.35	22.7328
HKL	SANCTU	1	5	-4	-3	2239.73	22.1853
HKL	SANCTU	1	5	4	-3	2711.70	22.5224
HKL	SANCTU	1	7	12	2	389.11	22.8888
HKL	SANCTU	1	7	-12	2	290.28	23.8026
HKL	SANCTU	1	7	-12	-2	386.10	24.1746
HKL	SANCTU	1	7	12	-2	383.77	22.9889
HKL	SANCTU	1	7	7	4	351.56	16.0190
HKL	SANCTU	1	7	-7	4	414.96	16.7608
HKL	SANCTU	1	7	-7	-4	325.88	17.0277
HKL	SANCTU	1	7	7	-4	349.35	16.2539
HKL	SANCTU	1	7	3	6	276.66	16.5613
HKL	SANCTU	1	7	-3	6	338.29	16.8108
HKL	SANCTU	1	7	-3	-6	302.51	17.1123
HKL	SANCTU	1	7	3	-6	388.96	16.7582
HKL	SANCTU	1	8	15	2	1263.71	28.6163
HKL	SANCTU	1	8	-15	2	1217.18	29.7963
HKL	SANCTU	1	8	-15	-2	1294.54	29.6675
HKL	SANCTU	1	8	15	-2	1141.18	28.7257
HKL	SANCTU	1	9	3	1	865.84	16.8101
HKL	SANCTU	1	9	-3	1	828.30	17.5833
HKL	SANCTU	1	9	-3	-1	831.12	17.6809
HKL	SANCTU	1	9	3	-1	803.02	16.3252
HKL	SANCTU	1	9	10	1	393.60	23.5305
HKL	SANCTU	1	9	-10	1	403.35	79.9315
HKL	SANCTU	1	9	-10	-1	340.93	25.1009
HKL	SANCTU	1	9	10	-1	334.80	23.4548

4.4 Lage- und Schwingungsparameter ($\bar{A}^2 \times 100$) für LACTUC

ATOM	K	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
O (1)	.5853(2)	.3540(2)	.9453(1)	5.7(1)	5.2(1)	1.9(1)	.5(1)	.3(1)	.8(1)
O (2)	-.0159(3)	.3436(2)	-.0572(2)	5.7(1)	5.6(1)	2.4(1)	1.4(1)	-.3(1)	-1.3(1)
O (3)	.1983(3)	-.0028(1)	.4946(2)	6.1(1)	2.9(1)	5.3(1)	-.4(1)	2.3(1)	.2(1)
O (4)	.2046(2)	.1887(1)	.4158(1)	4.0(1)	2.8(1)	2.9(1)	-.3(1)	.9(1)	-.0(1)
O (5)	.0671(2)	.7000(-)	.3227(1)	4.6(1)	2.8(1)	2.7(1)	.6(1)	.6(1)	.4(1)
C (1)	.2688(2)	.5267(2)	.4585(2)	2.7(1)	3.0(1)	2.0(1)	-.0(1)	.9(1)	.3(1)
C (2)	.1214(2)	.5948(2)	.3222(2)	2.7(1)	2.9(1)	2.0(1)	-.0(1)	.7(1)	.4(1)
C (3)	.0585(3)	.5146(2)	.1799(2)	3.5(1)	3.5(1)	1.9(1)	.4(1)	.3(1)	.1(1)
C (4)	.1501(2)	.4080(2)	.2163(2)	3.0(1)	3.2(1)	2.1(1)	-.1(1)	.6(1)	.2(1)
C (5)	.2943(2)	.4028(2)	.3929(2)	2.6(1)	2.7(1)	1.7(1)	.0(1)	.6(1)	-.1(1)
C (6)	.2479(2)	.3057(2)	.4986(2)	2.6(1)	2.5(1)	2.3(1)	-.1(1)	.8(1)	.0(1)
C (7)	.4228(2)	.2783(2)	.6589(2)	2.9(1)	3.2(1)	2.2(1)	.3(1)	1.0(1)	.4(1)
C (8)	.4435(3)	.3723(2)	.7927(2)	3.5(1)	3.8(1)	1.9(1)	.3(1)	.8(1)	.3(1)
C (9)	.5115(2)	.4941(2)	.7451(2)	3.2(1)	3.8(1)	2.0(1)	-.1(1)	.3(1)	-.3(1)
C (10)	.3557(2)	.5668(2)	.6140(2)	2.6(1)	3.1(1)	2.0(1)	-.2(1)	.7(1)	-.0(1)
C (11)	.3809(3)	.1485(2)	.6901(2)	3.8(1)	3.3(1)	3.2(1)	.7(1)	1.8(1)	.7(1)
C (12)	.2579(3)	.0992(2)	.5295(3)	4.0(1)	2.6(1)	4.4(1)	.3(1)	2.3(1)	.6(1)
C (13)	.4447(4)	.0816(2)	.8236(3)	6.6(1)	4.0(1)	4.0(1)	.6(1)	2.5(1)	1.5(1)
C (14)	.1294(3)	.3092(2)	.0943(2)	5.0(1)	3.7(1)	2.1(1)	.8(1)	.2(1)	-.4(1)
C (15)	.3053(3)	.6855(2)	.6721(2)	3.9(1)	3.8(1)	3.0(1)	.3(1)	.5(1)	-.6(1)

ATOM	X	Y	Z	U
H (1)	.694 (6)	.333 (5)	.927 (5)	7.9(11)
H (2)	-.015 (4)	.289 (4)	-.137 (4)	5.3(8)
H (3)	-.042 (5)	.537 (4)	.075 (4)	6.4(9)
H (5)	.434 (3)	.350 (2)	.397 (2)	2.5(5)
H (6)	.134 (3)	.327 (2)	.515 (2)	2.2(4)
H (7)	.542 (3)	.271 (2)	.631 (2)	2.9(5)
H (8)	.321 (3)	.375 (2)	.804 (2)	1.8(4)
H (91)	.627 (3)	.478 (2)	.717 (3)	2.7(5)
H (92)	.580 (5)	.541 (4)	.851 (4)	6.4(8)
H (131)	.527 (4)	.112 (3)	.932 (4)	5.3(7)
H (132)	.403 (5)	.000 (4)	.819 (4)	5.2(8)
H (141)	.266 (4)	.298 (3)	.082 (3)	4.4(6)
H (142)	.094 (4)	.229 (3)	.137 (4)	4.6(6)
H (151)	.215 (8)	.640 (7)	.739 (6)	10.1(14)
H (152)	.441 (6)	.728 (4)	.749 (5)	6.5(9)
H (153)	.238 (4)	.774 (3)	.610 (4)	4.7(7)

H,0,0				6 20 20 4	2 12 12 819	6 15 15 909
7 50 49 807				3 21 21 971	7 28 28 974	
1 115 128 999						
2 21 24 500	H,6,0			H,13,0		H,3,1
3 45 43 1						
4 52 55 1	0 299 292 91			1 44 44 771	-8 59 60 249	
5 32 31 4	1 110 102 132			2 13 12 46	-7 22 24 221	
6 67 67 1	2 42 43 91				-6 52 52 250	
7 39 40 0	3 65 70 226			H,0,1		-5 42 32 967
8 11 10 997	4 87 87 55				-4 77 76 137	
H,1,0				5 65 67 965	-8 3* 4 993	-3 36 34 812
				6 22 22 783	-7 45 43 3	-2 50 43 238
				7 42 44 36	-6 45 43 1	-1 76 81 797
1 323 339 89				-5 27 28 2	0 104 102 871	
2 113 115 753	H,7,0			-4 3* 2 500	1 116 115 130	
3 149 146 949				-3 93 100 2	2 86 85 107	
4 283 285 876	1 207 201 169			-21075E 0 0	3 170 164 157	
5 32 32 788	2 120 120 9			-1 216 221 0	4 124 121 907	
6 88 87 210	3 75 78 163			0 434 481 0	5 101 102 760	
7 28 29 23	4 67 71 17			1 63 60 2	6 29 29 970	
8 29 29 206	5 92 90 907			2 65 74 2	7 48 49 766	
H,2,0				3 15 15 4		
				4 173 176 1	H,4,1	
H,8,0				5 18 17 999		
0 37 35 974				6 51 51 0	-7 21 20 791	
1 93 93 995	0 82 77 64			7 25 24 3	-6 30 29 11	
2 177 177 204	1 72 68 105				-5 13 13 878	
3 66 60 972	2 104 105 852			H,1,1		-4 35 36 862
4 64 54 889	3 41 42 908			-8 30 29 134	-3 121 119 957	
5 69 66 80	4 39 39 958			-7 33 30 899	-2 149 151 864	
6 59 60 956	5 11 11 757			-6 167 163 899	-1 59 56 97	
7 91 92 208	6 13 14 901			-5 47 45 952	0 301 307 861	
8 27 30 108	H,9,0			-4 81 85 942	1 133 126 758	
H,3,0				-3 159 164 913	2 154 147 225	
				-2 582 616 81	3 26 28 779	
1 124 125 793	1 102 105 970			-1 462 496 137	4 73 73 115	
2 151 149 176	2 53 57 60			0 272 280 906	5 140 139 935	
3 11 10 191	3 149 151 126			1 271 276 804	6 53 54 836	
4 20 22 134	4 48 48 984			2 269 273 889	7 42 41 887	
5 55 53 13	5 57 59 898			3 77 83 809	H,5,1	
6 102 102 819	6 19 20 888			4 199 198 846		
7 43 46 933	H,10,0			5 126 125 56	-7 89 90 767	
H,4,0				6 26 27 52	-6 62 62 220	
				7 47 49 200	-5 106 109 218	
0 241 253 794	0 202 209 975				-4 56 58 840	
1 147 137 844	1 104 109 139			H,2,1		-3 122 119 205
2 137 126 768	2 80 82 35			-8 51 49 759	-2 111 105 938	
3 88 86 945	3 93 90 973			-7 17 17 13	-1 251 242 909	
4 66 67 996	4 46 44 29			-6 66 69 9	0 206 190 790	
5 29 30 815	5 62 61 65			-5 14 14 65	1 223 216 177	
6 63 63 213	H,11,0			-4 16 15 192	2 184 179 780	
7 72 72 917	1 27 27 10			-3 23 27 105	3 123 119 154	
H,5,0				-2 184 180 241	4 76 75 146	
				-1 306 317 771	5 85 84 847	
1 123 114 79	2 50 52 856			0 496 524 210	6 45 46 909	
2 28 22 193	3 28 30 932			1 89 89 898	7 20 20 49	
3 49 47 25	4 92 92 810			2 247 245 866	H,6,1	
4 149 149 770	0 67 70 81			3 73 77 230		
5 120 119 219	1 41 42 775			4 46 42 194	-7 51 50 6	
H,12,0				5 117 119 245		

FO-FC LISTE FUER LACTUCIN (REI⁸⁵ FOLGE: 10FO, 10FC, φ IN MILLICYCLE)

H,6,1				5	49	49	967	H,1,2				-5	66	65	37
-6	43	45	74	H,10,1				-8	52	54	966	-4	77	73	921
-5	91	94	138	-5	64	59	839	-7	37	38	879	-3	167	162	795
-4	75	74	902	-4	67	67	104	-6	92	90	855	-2	194	190	3
-3	165	165	25	-3	77	79	110	-5	83	85	934	-1	230	228	228
-2	157	155	133	-2	121	127	971	-4	276	266	65	0	315	308	237
-1	37	30	903	-1	73	75	146	-3	125	119	971	1	121	119	759
0	66	68	911	0	145	147	935	-2	310	318	826	2	174	174	50
1	78	68	230	1	118	120	69	-1	196	197	246	3	116	110	996
2	148	149	1000	2	61	62	217	0	106	106	24	4	53	59	935
3	54	58	963	3	73	73	137	1	296	315	901	5	36	34	218
4	14	15	15	4	78	78	57	2	317	321	911	6	71	73	823
5	87	88	996	5	7	7	758	3	247	245	62	7	10	13	70
6	75	79	149	H,11,1				4	23	21	4	H,5,2			
H,7,1				-2	44	43	71	5	29	30	858	-7	99	101	186
-7	32	33	839	-1	13	14	58	6	40	42	966	-6	90	92	838
-6	51	52	913	0	64	68	821	7	61	63	218	-5	15	15	884
-5	51	52	247	1	66	66	820	H,2,2				-4	77	72	40
-4	90	90	61	2	71	70	784	-8	62	65	43	-3	161	153	967
-3	66	68	207	3	46	47	851	-7	40	41	59	-2	170	170	851
-2	58	53	205	4	66	66	250	-6	67	68	34	-1	35	25	962
-1	145	137	165	H,12,1				-5	34	36	803	0	211	198	169
0	72	77	248	-3	67	66	190	-4	159	151	209	1	28	27	865
1	53	54	852	-2	50	53	129	-3	279	270	780	2	114	111	207
2	105	105	140	-1	13	12	867	-2	430	441	239	3	125	123	866
3	137	135	871	0	24	25	806	-1	108	110	149	4	39	39	967
4	62	62	937	1	28	26	136	0	217	216	201	5	39	38	860
5	55	57	763	2	28	29	36	1	122	116	950	6	69	66	249
6	38	38	992	3	15	15	199	2	296	286	935	H,6,2			
H,8,1				H,13,1				3	74	68	986	-7	45	48	38
-6	14	14	107	-2	36	35	143	4	70	70	138	-6	62	63	901
-5	20	22	142	-1	24	25	791	5	16	16	143	-5	88	89	944
-4	66	66	948	0	16	14	987	6	96	97	974	-4	21	24	159
-3	119	120	772	1	21	22	1	7	12	13	148	-3	13	12	102
-2	68	64	42	H,0,2				H,3,2				-2	84	84	46
-1	79	81	774	-8	53	53	1	-8	37	40	975	-1	187	182	861
0	84	80	785	-7	14	15	1	-7	47	49	807	0	166	167	937
1	78	77	188	-6	3*	3	0	-6	37	35	182	1	92	88	143
2	51	53	861	-5	35	38	3	-5	40	42	802	2	28	27	928
3	62	65	25	-4	229	229	1	-4	49	48	134	3	138	140	958
4	40	41	202	-3	212	202	0	-3	94	75	856	4	72	74	100
5	27	27	844	-2	614	665	1	-2	440	463	814	5	76	80	164
6	28	28	222	-1	257	275	0	-1	255	259	994	6	37	38	69
H,9,1				0	99	101	941	0	257	260	899	H,7,2			
-6	33	35	107	4	128	122	1	1	104	99	199	-7	18	17	7
-5	78	77	71	5	141	141	2	2	163	170	883	-6	11	11	926
-4	32	31	986	6	73	74	500	3	228	227	826	-5	48	45	132
-3	117	119	58	7	15	15	2	4	44	42	936	-4	28	30	988
-2	72	74	903	8	15	15	2	5	72	70	241	-3	42	35	219
-1	44	45	869	9	15	15	2	6	60	58	794	-2	41	40	42
0	99	101	941	10	15	15	2	7	16	15	986	-1	156	155	796
1	159	164	154	H,4,2				H,4,2				0	137	139	186
2	66	64	848	-8	27	26	758	-8	27	26	758	1	100	98	762
3	135	136	958	-7	47	48	90	-7	47	48	90	2	68	65	17
4	34	33	144	-6	51	55	893	-6	51	55	893	3	29	31	59

	H,7,2				H,12,2				0 403 409 951			H,6,3			
4	49	50	756	-3	31	32	870	1	184	178	158	-7	27	27	187
5	92	93	179	-2	47	46	780	2	142	141	223	-6	40	42	952
6	24	23	246	-1	47	48	802	3	79	77	130	-5	33	32	841
				0	9	10	60	4	64	69	88	-4	51	51	957
	H,8,2			1	7	8	799	5	41	44	0	-3	80	77	957
				2	19	20	779	6	55	52	965	-2	143	144	870
-6	55	55	995					H,3,3				-1	170	165	171
-5	86	87	837		H,13,2							0	20	21	827
-4	32	32	81					-8	34	37	845	1	199	193	97
-3	92	92	228	-2	45	47	752	-7	13	13	5	2	52	49	939
-2	43	44	135	-1	5	4	867	-6	51	52	121	3	89	87	240
-1	44	40	996	0	19	18	968	-5	133	128	812	4	78	80	149
0	73	76	139	1	38	40	812	-4	314	323	843	5	78	76	830
1	70	74	974					-3	202	204	26	6	20	21	822
2	116	117	93		H,0,3			-2	151	148	235				
3	113	111	799					-1	164	162	85	H,7,3			
4	50	48	766	-8	17	17	0	0	232	233	759				
5	59	59	138	-7	3*	3	6	1	210	201	971	-7	31	31	146
				-6	10	10	2	2	91	88	7	-6	38	41	46
	H,9,2			-5	61	52	0	3	15	15	165	-5	39	40	120
				-4	294	282	1	4	95	95	897	-4	44	45	203
-6	15	15	909	-3	226	224	1	5	16	16	202	-3	128	129	871
-5	75	78	98	-2	134	130	1	6	46	41	132	-2	126	129	142
-4	50	51	906	-1	197	204	1					-1	51	49	991
-3	24	21	43	0	24	18	4	H,4,3				0	47	46	184
-2	148	146	858	1	269	262	1					1	131	131	817
-1	49	48	239	2	226	220	1	-8	34	40	812	2	66	67	221
0	19	20	864	3	153	152	1	-7	4	7	790	3	185	191	197
1	219	225	53	4	68	67	500	-6	14	18	918	4	64	62	87
2	81	80	944	5	68	69	1	-5	100	97	850	5	53	49	792
3	73	72	976	6	35	36	999	-4	115	110	779				
4	26	26	183					-3	157	149	941	H,8,3			
5	49	50	832		H,1,3			-2	245	233	96				
				-8	42	42	866	-1	153	154	68	-6	35	38	185
	H,10,2			-7	36	39	914	0	210	205	147	-5	56	56	782
-5	42	40	19	-6	38	36	42	1	101	95	979	-4	76	76	167
-4	26	28	919	-5	104	104	814	2	44	51	873	-3	61	62	229
-3	48	47	866	-4	195	184	229	3	134	135	784	-2	76	81	107
-2	119	125	905	-3	56	52	982	4	61	64	245	-1	120	117	133
-1	85	88	99	-2	85	86	180	5	44	44	124	0	111	108	59
0	74	75	247	-1	363	381	876	6	74	73	770	1	148	152	247
1	69	68	813	0	85	80	950					2	37	38	36
2	120	120	40	1	208	207	29	H,5,3				3	61	65	838
3	26	26	837	2	216	214	14	-8	51	51	798	4	41	39	129
4	55	54	157	3	120	115	103	-7	59	58	186	5	24	25	128
				4	99	101	879	-6	50	53	58	H,9,3			
				5	126	131	172	-5	64	63	44				
				6	41	39	858	-4	22	23	202	-6	8	7	164
-5	20	22	36					-3	140	136	877	-5	33	34	72
-4	28	28	947		H,2,3			-2	64	83	59	-4	89	90	858
-3	46	43	180					-1	44	47	882	-3	34	35	934
-2	45	46	206	-8	77	80	35	0	86	82	867	-2	13	14	76
-1	82	80	818	-7	30	31	111	1	44	46	935	-1	211	215	104
0	54	55	82	-6	70	67	210	2	84	88	107	0	124	130	847
1	66	68	877	-5	100	92	221	3	57	59	998	1	84	81	992
2	55	56	810	-4	207	202	778	4	75	71	754	2	78	79	58
3	41	39	990	-3	162	164	139	5	102	100	672	3	33	31	771
				-2	133	130	899	6	49	50	752	4	27	25	979
				-1	167	165	1								

FO-FC LISTE FUER LACTUCIN (REIHENFOLGE: 10FO,10FC, φ IN MILLICYCLE)

H,10,3				2	96	92	975	5	52	48	137	3	60	61	158
				3	86	84	150					4	26	24	912
-4	37	42	831	4	107	110	835	H,5,4				H,9,4			
-3	23	24	75	5	62	62	958								
-2	47	51	21	6	20	21	19	-8	31	33	996				
-1	37	38	975	H,2,4				-7	26	28	874	-6	14	12	11
0	67	70	103					-6	48	49	961	-5	28	25	814
1	31	31	756	-8	37	37	31	-5	112	106	989	-4	28	29	875
2	61	61	167	-7	17	16	787	-4	52	52	815	-3	75	74	70
3	50	50	902	-6	80	77	768	-3	77	73	122	-2	63	69	812
4	34	33	86	-5	68	68	137	-2	33	33	963	-1	115	113	81
H,11,3				-4	119	116	865	-1	64	72	221	0	57	61	5
				-3	225	218	982	0	111	116	21	1	30	32	843
-4	19	18	86	-2	193	191	903	1	123	117	217	2	13	13	811
-3	52	50	825	-1	57	57	238	2	115	112	826	3	26	26	797
-2	58	58	40	0	208	208	916	3	161	160	809	4	9	9	887
-1	81	77	818	1	69	63	182	4	61	64	148	H,10,4			
0	26	29	983	2	165	158	845	5	32	30	225				
1	32	31	183	3	63	63	893	H,6,4				-5	25	24	11
2	10	9	15	4	94	91	987					-4	55	56	939
3	19	17	895	5	32	34	972	-7	47	48	235	-3	6	9	219
H,12,3				6	26	26	124	-6	23	25	761	-2	27	28	181
				H,3,4				-5	24	26	856	-1	16	15	85
-3	48	48	822	-8	47	51	150	-4	67	68	779	0	42	40	190
-2	25	25	959	-7	74	74	764	-3	102	100	147	1	14	12	139
-1	41	38	884	-6	137	136	888	-2	7	8	169	2	40	39	64
0	22	24	860	-5	101	101	66	-1	178	172	84	3	57	57	938
1	15	15	896	-4	173	168	937	0	134	134	939	H,11,4			
2	9	11	143	-3	91	98	980	1	51	51	835				
H,0,4				-2	89	88	216	2	112	114	231	-4	13	13	136
				-1	131	123	5	3	113	118	209	-3	60	59	870
-8	10	9	4	0	102	103	829	4	50	47	944	-2	24	22	0
-7	24	22	1	1	131	133	208	5	11	11	234	-1	73	74	751
-6	70	67	1	2	59	57	7	H,7,4				0	45	43	929
-5	85	85	2	3	110	111	179	-7	53	53	137	1	38	34	893
-4	136	124	1	4	79	73	204	-6	26	27	89	2	15	16	968
-3	85	87	2	5	14	16	885	-5	96	101	942	H,12,4			
-2	52	53	1	6	38	36	2	-4	120	118	125				
-1	69	72	1	H,4,4				-3	80	77	243	-3	63	58	849
0	19	19	2	-8	4	3	854	-2	36	35	750	-2	15	13	119
1	21	22	0	-7	25	24	968	-1	150	153	819	-1	26	23	863
2	40	40	500	-6	104	105	873	0	60	54	182	0	29	27	948
3	240	251	1	-5	147	146	75	1	135	137	773	1	10	11	83
4	109	108	0	-4	99	95	67	2	132	131	103	H,0,5			
5	10	9	5	-3	92	95	937	3	13	11	903				
6	11	14	0	-2	75	24	968	4	21	21	207	-8	44	46	0
H,1,4				-6	105	105	873	5	52	51	995	-7	24	24	1
				-5	148	146	75	H,8,4				-3	28	24	1
-8	14	12	910	-4	100	95	67	-6	41	41	171	-4	118	120	1
-7	49	49	893	-3	93	95	937	-5	47	45	247	-5	17	15	2
-6	64	52	196	-2	172	172	206	-4	59	61	80	-6	59	54	1
-5	123	120	9	-1	258	256	821	-3	167	164	112	-1	26	25	1
-4	90	88	762	0	60	61	113	-2	34	34	959	-2	144	142	1
-3	100	95	793	1	143	139	798	-1	102	108	218	0	83	83	1
-2	137	136	56	2	82	77	130	0	95	98	959	1	207	216	1
-1	178	185	856	3	34	30	77	1	163	164	773	2	147	154	1
0	318	315	76	4	143	147	225	2	32	30	882	3	13	13	4
1	119	113	152												

H,0,5				-2 70 72 177	-1 117 119 775	-3 117 116 229
				-1 112 112 912	0 44 51 180	-2 76 74 875
4 62 68 2				0 112 110 128	1 54 62 71	-1 111 113 104
5 8 9 0				1 71 69 788	2 38 36 837	0 94 95 205
				2 152 159 203	3 12 11 115	1 32 31 818
H,1,5				3 92 92 35	2 185 193 973	
				4 26 24 756	3 15 14 973	
				5 34 34 228	4 64 64 949	
-8 16 16 929						
-7 85 83 10				-6 23 21 866		
-6 65 65 774	H,5,5			-5 34 30 877	H,2,6	
-5 20 20 17				-4 24 24 247		
-4 56 55 987	-7 81 85 112			-3 102 105 108	-8 16 16 127	
-3 144 144 959	-6 50 50 236			-2 30 33 788	-7 30 28 242	
-2 142 135 206	-5 59 59 8			-1 56 58 752	-6 14 13 171	
-1 108 107 233	-4 6 7 988			0 64 64 961	-5 75 75 957	
0 114 115 229	-3 27 27 887			1 53 55 905	-4 81 81 752	
1 102 105 138	-2 97 101 920			2 49 46 919	-3 59 61 984	
2 176 185 774	-1 105 104 235			3 18 18 767	-2 62 61 161	
3 70 68 898	0 96 96 897					-1 59 57 940
4 35 36 6	1 175 175 247			H,10,5		0 145 147 246
5 16 18 892	2 96 105 948					1 128 134 101
H,2,5				3 64 60 235	2 110 108 899	
				4 32 34 205	3 63 61 875	
				5 22 25 841	4 28 29 31	
-8 18 18 135						
-7 29 30 852	H,6,5					
-6 52 52 969						
-5 77 78 912	-7 35 35 22			-2 17 17 221	H,3,6	
-2 148 149 914	-6 57 57 101			-1 55 53 866		
-1 19 18 83	-5 19 19 55			0 44 43 121		
0 145 137 910	-4 27 27 982			1 35 39 765	-8 64 67 962	
1 57 59 158	-3 156 156 196			2 12 13 945	-7 5 4 93	
2 55 57 146	-2 59 60 824			H,11,5		-6 30 31 961
3 104 110 86	-1 131 129 978					-5 110 110 806
4 50 48 968	0 197 201 868			-4 36 34 49	-4 75 77 180	
5 60 60 815	1 82 82 207			-3 53 52 758	-3 52 51 783	
H,3,5				-2 81 75 921	-2 167 169 844	
				-1 35 30 210	-1 115 114 751	
				0 47 46 845	0 174 174 154	
				1 51 48 29	1 97 101 754	
						2 130 133 861
						3 40 39 201
-8 40 43 870				H,0,6		4 20 20 936
-7 3* 3 65	H,7,5					
-6 172 170 927				-8 27 28 1	H,4,6	
-5 61 61 872	-7 46 47 0			-7 6 6 996		
-4 18 17 216	-6 67 65 85			-6 81 81 1	-7 48 48 65	
-3 139 138 843	-5 96 93 222			-5 14 14 3	-6 19 19 2	
-2 162 163 241	-4 48 49 184			-4 21 20 2	-5 107 106 176	
-1 100 97 203	-3 87 86 838			-3 23 22 2	-4 64 62 237	
0 141 133 857	-2 96 93 222			-2 4 4 12	-3 112 114 878	
1 190 190 181	-1 78 81 936			-1 45 47 2	-2 46 44 780	
2 141 140 218	0 117 116 148			0 74 78 1	-1 101 101 207	
3 31 33 867	1 103 109 235			1 24 19 1	0 57 61 64	
4 72 69 963	2 39 38 76			2 8 9 996	1 138 142 38	
5 60 59 776	3 56 54 892			3 38 38 0	2 64 68 200	
H,4,5				4 24 22 1	3 74 74 776	
						4 46 44 196
H,8,5				H,1,6		
-8 40 43 946						
-7 75 77 125	-6 43 46 53			-8 36 37 826	H,5,6	
-6 60 62 947	-5 71 70 94			-7 14 12 39		
-5 63 62 180	-4 11 13 94			-6 49 50 766	-7 58 61 777	
-4 73 70 125	-3 44 47 848			-5 105 106 100	-6 31 29 915	
-3 220 226 761	-2 57 54 46			-4 91 89 859	-5 96 97 249	

FO-FC LISTE FUER LACTUCIN (REIHENFOLGE: 10FO, 10FC, φ IN MILLICYCLE)

H,5,6				H,10,6				H,3,7				0	15	16	111
-4	51	50	953	-4	25	21	990	-7	48	49	762	1	36	35	834
-3	42	43	970	-3	71	69	799	-6	17	16	943	2	42	42	928
-2	73	78	218	-2	28	27	249	-5	71	70	815	H,8,7			
-1	121	125	229	-1	77	77	104	-4	99	99	786	-5	60	61	854
0	103	105	942	0	49	48	939	-3	91	90	834	-4	24	23	932
1	72	71	751	1	21	21	54	-2	96	96	11	-3	24	23	764
2	35	37	215	H,11,6				-1	156	161	818	-2	37	37	93
3	13	10	36	-2	10	10	842	0	145	150	872	-1	27	27	759
4	23	22	789	-1	52	51	903	1	48	49	174	0	8	9	779
H,6,6				3	35	32	65	2	58	60	209	1	35	32	837
-7	21	21	8	H,0,7				H,4,7				H,9,7			
-6	51	54	38	-8	7	6	500	-7	28	27	85	-4	32	31	909
-5	104	102	229	-7	66	72	1	-6	52	53	174	-3	43	44	876
-4	22	23	198	-6	82	83	1	-5	102	101	799	-2	20	19	917
-3	171	171	10	-5	33	31	1	-4	63	62	42	-1	34	33	216
-2	165	167	896	-4	96	94	1	-3	56	57	130	0	52	51	90
-1	23	23	38	-3	83	86	1	-2	63	61	832	H,10,7			
0	43	45	154	-2	61	62	0	-1	110	114	151	-3	66	64	52
1	69	74	154	-1	30	29	500	0	115	114	803	-2	84	80	997
2	11	12	938	0	174	177	1	1	65	67	134	-1	43	41	23
3	12	10	833	1	22	23	0	2	66	64	149	H,5,7			
H,7,6				2	91	90	1	3	35	33	106	H,0,8			
-6	37	36	189	3	47	47	3	-7	65	67	209	-7	16	17	1
-5	36	35	910	4	45	42	2	-6	32	31	90	-6	56	60	2
-4	40	41	761	H,1,7				-5	44	42	13	-5	52	53	1
-3	22	21	787	-8	44	47	235	-4	91	92	786	-4	23	22	999
-2	33	34	9	-7	51	52	157	-3	25	25	783	-3	63	63	2
-1	72	76	768	-6	51	51	250	-2	37	32	110	-2	193	195	1
0	54	56	84	-5	44	44	226	-1	45	45	151	-1	37	37	1
1	53	53	49	-4	22	23	976	0	10	10	907	0	122	118	2
2	24	26	158	-3	24	23	750	1	18	18	985	1	62	60	2
3	13	11	801	-2	28	32	904	2	46	45	52	2	3*	3	24
H,8,6				-1	21	20	851	3	50	45	841	3	19	20	2
-6	34	33	966	0	233	239	928	H,6,7				H,1,8			
-5	37	37	991	1	37	38	127	-7	4	6	812	-7	19	19	190
-4	26	24	880	2	52	53	939	-5	93	93	61	-6	29	30	142
-3	68	68	824	3	37	32	770	-4	50	47	808	-5	36	36	841
-2	58	60	822	4	47	44	74	-3	31	30	878	-4	32	34	913
-1	46	47	912	H,2,7				-2	63	64	170	-3	18	20	805
0	15	14	8	-7	47	46	174	-1	40	43	767	-2	142	144	805
1	46	44	807	-6	70	72	167	0	15	15	881	-1	76	75	65
2	30	31	957	-5	69	66	947	1	32	30	131	0	62	63	853
H,9,6				-4	69	67	193	2	47	46	232	1	36	33	810
-5	48	52	61	-3	24	24	936	H,7,7				2	38	40	822
-4	32	31	217	-2	107	107	164	-7	12	12	175	3	13	12	191
-3	41	43	174	-1	27	29	85	-5	45	44	71	H,2,8			
-2	61	63	962	0	159	162	224	-4	56	57	102	-7	34	33	24
-1	65	65	936	1	98	99	37	-3	39	39	917	-6	65	65	131
0	62	63	884	2	36	37	877	-2	35	36	161	-5	22	21	80
1	22	23	941	3	51	51	831	-1	111	112	131	-4	39	39	978
2	20	19	108	4	33	31	754								

H,2,8				H,6,8				0	44	42	192	-3	40	39	955
								1	26	27	869	-2	77	76	89
												-1	19	19	942
-3	51	51	785	-6	23	23	71	H,2,9				H,7,9			
-2	145	151	192	-5	50	51	26								
-1	83	84	23	-4	75	73	237								
0	65	67	920	-3	64	66	966	-6	30	33	145				
1	19	21	782	-2	14	12	58	-5	64	65	805	-3	54	52	785
2	17	16	115	-1	21	23	235	-4	52	52	775	-2	49	49	204
H,3,8				0	81	78	133	-3	72	72	793				
				1	41	42	199	-2	48	50	173	H,0,10			
								-1	40	43	83				
-7	49	51	791	H,7,8				0	66	67	866	-5	27	29	500
-6	55	55	196					1	35	36	830	-4	56	59	1
-5	75	76	842	-5	39	36	872	H,3,9				-3	13	11	5
-4	60	60	802	-4	41	40	226					-2	14	8	4
-3	93	94	912	-3	70	70	149					-1	39	38	2
-2	90	94	18	-2	19	18	244	-6	48	47	82	H,1,10			
-1	147	153	753	-1	76	74	769	-5	44	46	999				
0	30	31	119	0	41	41	893	-4	61	63	116				
1	25	27	861	1	32	30	91	-3	141	146	769	-5	6*	5	246
2	14	11	764					-2	34	33	891	-4	83	85	853
H,4,8				H,8,8				-1	36	35	824	-3	50	54	225
								0	24	31	906	-2	44	39	896
				-4	17	17	77	1	4*	2	876	-1	60	64	28
-7	55	57	771	-3	35	31	220	H,4,9				H,2,10			
-6	39	40	85	-2	6	6	59								
-5	31	32	799	-1	9	8	763								
-4	35	36	108	0	35	33	182	-6	39	45	977	-5	82	86	248
-3	70	72	242					-5	7	7	850	-4	75	79	94
-2	90	91	883	H,0,9				-4	34	33	930	-3	64	67	143
-1	75	78	81					-3	58	61	245	-2	49	50	805
0	71	71	8	-6	38	29	2	-2	35	37	949	-1	38	33	241
1	48	50	795	-5	33	34	3	-1	12	12	985	H,3,10			
2	52	49	782	-4	81	81	1	0	73	71	767				
H,5,8				-3	53	54	1	1	31	28	25				
				-2	101	100	1	H,5,9				-4	44	45	19
				-1	8*	8	3					-3	51	51	149
-6	19	18	892	0	28	28	3					-2	54	55	905
-5	28	29	230	1	56	54	2	-5	20	20	68	-1	5*	7	81
-4	19	18	873					-4	56	56	188	H,4,10			
-3	49	47	64	H,1,9				-3	9	8	793				
-2	41	42	90					-2	16	16	113				
-1	18	18	836	-6	19	25	926	-1	40	45	861	-4	10	10	182
0	43	44	896	-5	15	14	984	0	32	30	175	-3	27	27	774
1	23	21	109	-4	120	122	191	H,6,9				-2	67	66	172
2	16	16	95	-3	45	46	45								
				-2	123	125	873								
				-1	36	36	240	-4	23	26	199				

4.6 BIJVOET-PAARE

HKL	LACTUC	1	6	5	0	3755.99	38.0155
HKL	LACTUC	1	6	-5	0	4000.03	38.7075
HKL	LACTUC	1	-6	5	0	3900.14	38.5007
HKL	LACTUC	1	-6	-5	0	4006.61	38.4432
HKL	LACTUC	1	1	11	0	7139.87	69.8592
HKL	LACTUC	1	1	-11	0	6520.51	30.7074
HKL	LACTUC	1	-1	11	0	7021.87	31.3748
HKL	LACTUC	1	-1	-11	0	6717.39	68.5353
HKL	LACTUC	1	-5	5	2	2352.96	55.8862
HKL	LACTUC	1	-5	-5	2	2559.99	24.8483
HKL	LACTUC	1	-2	6	4	604.20	22.5060
HKL	LACTUC	1	-2	-6	4	814.91	22.3732
HKL	LACTUC	1	-4	5	5	343.35	21.6180
HKL	LACTUC	1	-4	-5	5	330.58	21.0532
HKL	LACTUC	1	2	10	5	2491.46	44.2417
HKL	LACTUC	1	2	-10	5	2584.62	69.2692
HKL	LACTUC	1	2	6	6	1251.32	32.2256
HKL	LACTUC	1	2	-6	6	950.31	26.4314
HKL	LACTUC	1	-1	1	7	4739.66	62.1693
HKL	LACTUC	1	-1	-1	7	4768.70	27.1306
HKL	LACTUC	1	0	5	7	1008.92	21.8026
HKL	LACTUC	1	0	-5	7	777.10	21.3348
HKL	LACTUC	1	0	8	7	1068.39	56.9924
HKL	LACTUC	1	0	-8	7	512.96	55.2668
HKL	LACTUC	1	1	2	8	4465.02	27.6075
HKL	LACTUC	1	1	-2	8	3561.38	100.0234

4.7 Lage- und Schwingungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 100$) für SPIREN

ATOM	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
O (1)	.433(1)	.4879(1)	.7470(3)	3.7(1)	6.7(1)	4.6(2)	-.2(1)	-.3(1)	1.0(1)
O (6)	.450(3)	.363(1)	.7952(5)	6.7(1)	6.0(1)	7.1(2)	-.3(1)	.4(1)	-1.5(1)
O (9)	.311(1)	.4939(1)	1.1834(4)	4.5(1)	8.1(1)	4.5(2)	1.0(1)	-.1(1)	-.4(1)
C (2)	.5260(2)	.5266(1)	.6842(5)	3.9(1)	5.1(1)	5.0(2)	.2(1)	.5(1)	-.5(1)
C (3)	.6135(2)	.4995(1)	.8522(6)	3.9(1)	6.2(1)	6.3(2)	.1(1)	-.2(1)	-.7(1)
C (4)	.5762(2)	.4455(1)	.9994(6)	4.1(1)	6.1(1)	6.0(2)	.6(1)	-.7(1)	.1(1)
C (5)	.4592(2)	.4321(1)	.9330(5)	4.3(1)	5.2(1)	4.2(2)	.4(1)	-.4(1)	-.3(1)
C (7)	.3570(3)	.3299(2)	.8874(8)	6.8(2)	5.6(1)	8.9(3)	-1.2(1)	-.8(2)	.1(2)
C (8)	.3098(3)	.3624(2)	1.0825(9)	6.7(1)	7.3(2)	8.9(3)	-1.6(1)	1.1(2)	1.6(2)
C (9)	.3722(2)	.4292(1)	1.1583(5)	4.6(1)	6.8(1)	4.1(2)	.1(1)	-.0(1)	.8(1)
C (10)	.5213(2)	.5772(1)	.4922(7)	5.3(1)	6.0(1)	6.5(2)	.1(1)	.7(1)	.6(1)
C (11)	.6119(2)	.6169(1)	.3982(7)	5.4(1)	5.2(1)	7.0(2)	-.0(1)	.6(1)	.6(1)
C (12)	.6840(2)	.6497(1)	.2884(7)	5.5(1)	5.0(1)	7.6(2)	.3(1)	.2(1)	.9(1)
C (13)	.7656(2)	.6858(1)	.1576(7)	5.7(1)	5.0(1)	8.4(3)	.3(1)	.5(2)	1.3(1)
C (14)	.8368(2)	.7173(1)	.0370(9)	6.4(1)	6.4(1)	9.9(3)	.5(1)	1.3(2)	2.2(2)
C (15)	.9220(3)	.7571(2)	-.0978(14)	7.7(2)	10.8(3)	15.5(5)	-.3(2)	2.8(3)	5.9(3)

ATOM	X	Y	Z	U
H (3)	.686 (3)	.524 (2)	.847 (9)	7.5(9)
H (4)	.614 (3)	.416 (2)	1.119 (8)	6.5(8)
H (7)	.334 (3)	.282 (2)	.820(11)	9.1(11)
H (8)	.247 (3)	.347 (2)	1.176 (8)	7.1(9)
H (10)	.449 (3)	.586 (2)	.411 (8)	7.4(9)
H (91)	.411 (3)	.427 (2)	1.342 (9)	7.6(9)
H (92)	.273 (4)	.503 (3)	1.049(13)	11.0(15)

FO-FC LISTE FUER SPIREN (REIHENFOLGE: 10FO, 10FC, φ IN MILLICYCLE)

n=0,0			n=4,0			n=8,0			n=11,0		
2	390	343	1	0	241	208	1	117	120	1	1
4	228	234	0	1	38	24	250	10	27	29	2
5	24	23	2	2	112	83	999	11	11*	122	751
8	235	240	1	3	12	11	248	12	7*	6	0
10	34	33	2	4	70	78	1	13	6*	3	763
12	50	49	1	5	301	285	750	14	6*	8	3
14	55	50	1	6	96	92	1				
				7	182	176	751	n=8,0			
				8	93	98	2				
				9	45	51	751	0	290	288	1
1	246	244	751	10	34	31	3	1	150	157	751
2	338	378	0	11	25	24	751	2	10	9	994
3	13	8	767	12	56	54	2	3	107	103	751
4	45	21	996	13	27	25	750	4	134	134	0
5	90	89	751	14	24	22	2	5	122	117	751
6	70	80	1					6	21	27	2
7	237	248	751	n=5,0				7	119	118	751
8	147	152	1					8	185	185	1
9	94	95	752	1	23	32	247	9	12	6	759
10	71	72	1	2	437	428	0	10	101	100	1
11	102	103	751	3	125	103	751	11	7*	5	753
12	70	71	1	4	93	97	0	12	6*	7	500
13	123	117	751	5	35	29	250	13	25	24	250
14	71	65	1	6	22	20	994	14	24	30	1
				7	48	52	752				
				8	70	71	0	n=9,0			
				9	149	159	751				
0	583	635	0	10	178	181	1	1	12	13	758
1	407	417	751	11	39	40	752	2	183	195	1
2	521	543	0	12	12	18	1	3	128	133	750
3	179	195	750	13	15	14	752	4	8*	881000	
4	23	27	0	14	6*	7	0	5	245	252	751
5	51	57	750					6	230	229	1
6	65	65	1	n=6,0				7	117	119	751
7	132	130	751					8	7*	1	500
8	102	96	2	0	402	438	1	9	174	183	751
9	121	128	751	1	146	165	250	10	50	51	1
10	70	70	1	2	440	442	0	11	75	78	751
11	112	113	751	3	353	369	751	12	10	10	998
12	78	76	1	4	15	29	0	13	6*	2	750
13	28	28	250	5	154	174	750				
14	22	23	500	6	50	56	0	n=10,0			
				7	26	27	751				
				8	134	132	2	0	34	12	996
				9	18	16	752	1	4*	46	248
1	275	291	751	10	22	24	0	2	122	120	1
2	745	674	0	11	14	12	754	3	4*	51	751
3	384	369	750	12	7*	9	0	4	44	44	1
4	169	157	1	13	33	31	751	5	134	133	751
5	24	18	752	14	21	21	500	6	24	24	500
6	208	202	1					7	95	96	752
7	42	37	752	n=7,0				8	80	84	0
8	139	145	1					9	91	95	751
9	151	157	751	1	244	261	751	10	39	35	2
10	100	103	1	2	126	139	1	11	67	66	751
11	77	74	751	3	67	51	248	12	6*	10	998
12	54	50	0	4	20	16	0	13	20	17	250
13	7*	4	250	5	195	197	751				
14	17	17	2	6	65	59	1				
								n=14,0			
								0	256	253	1
								1	56	57	750
								2	40	40	1
								3	89	89	751
								4	26	28	500
								5	73	71	751
								6	81	79	1
								7	37	37	250
								8	99	98	2
								9	7*	1	750
								10	6*	0	0

FO-FC LISTE FUER SPIREN (REIHENFOLGE: 10FO, 10FC, φ IN MILLICYCLE)

H,14,0.				4	46	44	1	13	33	34	144	2	307	311	825
				5	29	27	750	14	13	14	185	3	65	89	198
11	6*	1	750	6	20	19	500					4	234	235	138
				7	16	15	750	H,2,1				5	132	124	864
H,15,0				H,20,0				0	472	479	1	6	112	109	106
1	49	46	752					1	408	405	147	7	60	59	158
2	87	85	1	0	38	36	1	2	335	338	799	8	46	45	249
3	30	28	752	1	34	32	751	3	437	423	813	9	98	99	888
4	54	48	2	2	44	42	1	4	44	53	944	10	74	78	32
5	75	73	751	3	6*	3	245	5	227	221	208	11	41	42	34
6	149	145	1	4	23	22	1	6	134	143	814	12	99	95	26
7	105	105	751	5	6*	1	750	7	141	142	881	13	57	56	835
8	7*	1	500	6	19	18	500	8	126	129	862	14	11	10	981
9	6*	2	241	H,21,0				9	57	63	897	H,6,1			
10	26	25	2					10	113	112	841				
11	18	15	750	1	14	16	250	11	31	30	3	0	195	211	1
H,16,0				2	6*	7	3	12	55	58	751	1	429	421	215
0	139	134	1	3	6*	6	753	13	42	38	978	2	189	185	29
1	58	58	752	4	32	28	1	14	30	25	136	3	175	168	808
2	26	25	1	5	9	7	750	H,3,1				4	216	219	767
3	15	15	750	H,22,0				0	940	868	750	5	374	364	180
4	24	24	1	0	6*	3	992	1	185	183	843	6	82	83	897
5	38	38	751	1	25	25	752	2	516	524	899	7	47	41	36
6	114	107	1	2	36	33	1	3	182	181	998	8	39	38	779
7	64	62	752	H,0,1				4	192	201	977	9	92	92	112
8	6*	12	997	1	365	379	751	5	267	269	794	10	78	79	213
9	22	21	753	2	609	548	750	6	14	16	148	11	94	97	772
10	6*	6	0	3	566	526	751	7	154	146	817	12	54	50	914
H,17,0				4	172	195	750	8	111	114	59	13	38	38	756
1	12	15	752	5	125	145	751	9	75	75	153	14	32	30	22
2	91	95	1	6	225	214	751	H,7,1							
3	20	17	752	7	70	72	752	0	63	64	42	0	92	98	751
4	64	69	2	8	195	196	751	1	45	44	847	1	50	55	896
5	17	15	752	9	83	78	752	12	136	128	16	2	206	199	90
6	68	67	2	10	84	84	751	13	11	11	998	3	238	243	862
7	96	96	751	11	159	159	751	14	32	35	938	4	223	227	959
8	41	41	1	12	48	49	751	H,4,1				5	203	200	970
9	14	17	750	13	56	55	752	0	475	469	0	6	25	27	119
H,18,0				14	6*	2	759	1	333	358	893	7	69	67	96
0	7*	3	0	H,1,1				2	252	251	882	8	57	63	782
1	52	50	752	0	297	342	750	3	96	89	147	9	47	48	753
2	34	34	2	1	343	341	877	4	72	71	881	10	38	40	86
3	28	27	751	2	160	183	795	5	131	137	239	11	44	45	79
4	116	109	1	3	452	420	853	6	98	102	881	12	94	94	965
5	17	19	250	4	410	398	987	7	42	35	787	13	6*	8	38
6	18	16	500	5	195	182	836	8	82	80	937	14	25	24	808
7	44	41	752	6	112	119	101	9	51	54	766	H,8,1			
8	12	13	0	7	142	143	904	10	63	67	782	0	100	99	1
H,19,0				8	20	22	101	11	37	38	45	1	151	153	227
1	28	27	751	9	71	70	928	12	34	34	857	2	70	75	203
2	49	49	1	10	111	110	968	13	44	40	26	3	218	220	757
3	60	61	751	11	26	28	205	14	28	27	213	4	77	86	8
				12	131	125	80	H,5,1				5	204	199	765
								0	38	21	751	6	69	69	901
								1	190	181	154	7	24	22	914

	H,8,1		0	39	38	1	1	34	37	990	2	16	14	120	
8	110	114	170	1	29	27	115	2	57	58	985	3	6*	5	65
9	26	27	774	2	57	61	955	3	3~	38	24	4	12	11	929
10	124	125	200	3	51	45	45	4	4	40	50				
11	59	58	825	4	63	79	923	5	1f	17	883		H,22,1		
12	7*	8	123	5	96	99	807	6	41	39	918				
13	10	9	813	6	120	121	933	7	3~	37	236	0	24	24	1
				7	55	56	965	8	62	60	38				
				8	70	69	67	9	40	41	500		H,0,2		
	H,9,1			9	50	54	896	10	38	36	867				
0	23	21	752	10	14	16	102					0	265	252	
1	161	157	958	11	35	32	64		H,17,1			1	250	240	1
2	198	191	198	12	22	22	852					2	70	59	999
3	217	213	220					0	5~	59	751	3	37	28	999
4	210	206	12		H,13,1			1	67	67	952	4	17	12	2
5	238	236	191	0	74	73	751	2	37	37	836	5	269	255	1
6	25	27	930	1	92	93	83	3	80	76	230	6	53	50	2
7	43	42	46	2	66	62	136	4	5~	54	51	7	120	116	0
8	52	56	103	3	89	90	866	5	5~	60	244	8	92	94	2
9	91	94	155	4	50	49	858	6	44	42	772	9	178	179	1
10	31	28	238	5	70	69	117	7	37	36	249	10	7*	6	7
11	37	38	879	6	145	144	98	8	21	22	954	11	84	81	1
12	65	63	962	7	16	14	8	9	14	19	74	12	35	32	1
13	26	26	118	8	53	52	161		H,18,1			13	7*	5	4
				9	19	17	983					14	12	10	0
	H,10,1			10	17	15	43	0	17	20	2		H,1,2		
0	36	35	3	11	28	24	31	1	27	26	870				
1	63	58	855					2	34	40	986	0	7*	7	757
2	121	118	976		H,14,1			3	52	50	207	1	197	195	811
3	113	109	94	0	25	23	1	4	44	45	806	2	290	289	861
4	158	147	25	1	45	42	170	5	35	32	833	3	353	333	848
5	71	72	211	2	37	40	807	6	64	64	103	4	125	128	211
6	95	94	9	3	106	110	195	7	14	16	232	5	148	145	170
7	94	94	937	4	65	65	79	8	13	13	200	6	117	114	192
8	43	44	151	5	117	117	184		H,19,1			7	28	26	217
9	62	64	944	6	83	82	242					8	50	56	858
10	36	36	153	7	50	51	134	0	41	40	751	9	105	110	848
11	17	16	883	8	73	75	830	1	2~	26	55	10	77	77	964
12	15	15	767	9	26	25	76	2	2~	25	236	11	74	73	797
13	27	26	137	10	20	20	197	3	33	31	960	12	25	23	866
				11	32	29	91	4	23	25	105	13	30	32	199
	H,11,1							5	6*	9	247	14	23	19	822
					H,15,1			6	24	20	892		H,2,2		
0	169	169	751					7	20	21	766				
1	38	39	937	0	21	19	751					0	269	271	1
2	100	96	65	1	67	63	984		H,20,1			1	329	330	48
3	137	132	941	2	38	36	983					2	187	180	227
4	51	50	936	3	44	47	753	0	6*	1	0	3	195	198	814
5	37	41	874	4	145	144	104	1	2~	24	209	4	146	151	113
6	83	83	138	5	92	92	234	2	53	53	817	5	218	212	49
7	103	103	79	6	86	86	42	3	10	7	21	6	50	49	927
8	28	30	168	7	41	40	126	4	3~	36	148	7	78	77	955
9	11	12	147	8	40	39	6	5	44	44	211	8	88	89	33
10	60	59	813	9	33	32	800	6	6*	7	151	9	45	43	760
11	11	9	98	10	6*	7	54					10	20	24	217
12	32	29	4						H,21,1			11	53	53	802
					H,16,1			0	12	13	250	12	17	18	767
	H,12,1			0	7*	1	860	1	31	31	950	13	16	16	3

H,2,2				3 140	134 150	H,10,2				H,14,2			
				4 161	150 134								
14	10	9	809	5 69	61 853	0	96	91	1	0	17	15	6
				6 34	38 180	1	65	64	197	1	91	93	66
H,3,2				7 99	101 964	2	31	27	949	2	23	25	987
				8 138	136 995	3	82	84	55	3	58	58	928
0	173	185	751	9 93	98 930	4	24	28	209	4	76	74	890
1	242	241	200	10 39	36 431	5	85	88	225	5	68	70	76
2	134	122	156	11 38	39 102	6	137	141	848	6	37	37	887
3	210	213	23	12 31	29 234	7	111	112	771	7	53	55	198
4	91	94	928	13 19	19 999	8	55	58	908	8	25	25	4
5	131	124	500			9	67	65	800	9	23	22	842
6	132	131	756	H,7,2		10	21	18	178	10	30	31	197
7	38	34	189			11	41	40	949				
8	101	103	117	0 113	97 750	12	13	16	68	H,15,2			
9	168	173	813	1 99	100 58								
10	45	44	26	2 115	113 955	H,11,2				0	12	15	250
11	66	64	839	3 94	92 231					1	32	32	775
12	39	37	81	4 209	204 199	0	11	10	757	2	111	116	840
13	20	18	171	5 185	185 223	1	61	61	45	3	78	78	845
14	11	13	950	6 88	83 170	2	60	59	902	4	48	49	129
				7 106	108 974	3	44	43	167	5	29	32	191
H,4,2				8 111	116 238	4	112	109	147	6	33	38	175
0	190	177	1	9 36	33 151	5	33	36	59	7	33	31	209
1	65	71	986	10 25	22 864	6	91	93	964	8	7*	8	928
2	203	191	213	11 44	43 791	7	72	71	865	9	28	28	16
3	190	182	837	12 24	26 107	8	74	74	940	H,16,2			
4	91	91	765	13 56	53 833	9	36	37	194	0	11	9	6
5	102	104	158	H,8,2		10	14	18	874	1	63	64	161
6	49	49	214	0 353	349 1	11	22	23	818	2	71	71	833
7	96	98	249	1 263	263 979	H,12,2				3	67	69	99
8	22	20	929	2 224	216 10					4	45	44	151
9	34	36	967	3 17	18 947	0	56	56	1	5	51	53	64
10	60	60	131	4 45	45 64	1	47	44	144	6	38	38	244
11	33	35	838	5 49	53 768	2	84	86	985	7	25	25	190
12	28	29	158	6 37	37 827	3	90	91	789	8	6*	9	845
13	20	22	93	7 40	40 184	4	110	112	908	H,17,2			
H,5,2				8 138	138 4	5	12	18	218	0	38	37	250
0	180	184	751	9 58	60 147	6	98	97	786	1	37	35	816
1	97	99	830	10 26	26 976	7	76	78	785	2	45	46	776
2	109	117	997	11 41	41 887	8	69	69	831	3	44	47	985
3	65	60	49	12 38	36 207	9	45	44	201	4	49	46	148
4	178	183	755	13 19	23 111	10	34	33	922	5	12	12	921
5	80	75	95	H,9,2		11	27	27	157	6	7*	1	170
6	67	69	995	0 40	46 752	H,13,2				7	10	16	171
7	109	115	127	1 144	143 846	0	29	26	250	8	36	34	234
8	102	104	119	2 135	135 959	1	29	30	942				
9	112	110	233	3 98	99 30	2	46	47	150	H,18,2			
10	42	40	31	4 162	160 55	3	55	56	985	0	46	46	1
11	79	79	160	5 50	49 930	4	85	83	773	1	50	49	224
12	37	36	910	6 210	211 93	5	36	35	186	2	14	17	18
13	28	30	875	7 103	108 772	6	36	38	77	3	37	35	832
H,6,2				8 122	123 832	7	51	52	943	4	25	28	250
0	511	511	1	9 33	34 93	8	7*	4	880				
1	152	150	792	10 29	28 814	9	27	31	796				
2	208	200	55	11 41	41 928	10	30	30	122				
				12 20	17 193	11	14	11	969				

H,18,2				H,2,3				11	49	52	936	9	30	29	919		
5	27	29	34	0	6*	4	988	12	31	30	151	10	7*	14	106		
6	15	12	958	1	112	109	107	H,6,3				11	39	39	11		
7	22	23	129	2	82	83	848	H,10,3									
H,19,2				3	75	72	8	0	121	120	1						
				4	80	81	827	1	87	83	105	0	83	77	2		
				5	75	75	930	2	24	22	224	1	68	65	916		
0	54	56	751	6	60	57	212	3	133	128	782	2	96	92	840		
1	22	21	147	7	19	21	31	4	81	85	141	3	37	36	960		
2	18	16	129	8	89	91	944	5	28	29	994	4	96	98	845		
3	7*	3	979	9	58	58	900	6	184	184	808	5	14	15	791		
4	6*	3	808	10	55	50	797	7	100	103	102	6	33	31	820		
5	21	20	946	11	15	15	142	8	87	89	160	7	20	17	939		
6	10	9	831	12	21	21	172	9	73	77	147	8	51	53	26		
H,20,2				H,3,3				10	15	16	931	9	65	67	24		
								11	28	26	223	10	39	39	987		
0	25	23	1	0	26	27	752	12	29	28	195	11	22	23	52		
1	35	33	915	1	65	59	896	H,7,3				H,11,3					
2	18	19	122	2	78	70	815	H,7*				7	750	0	58	60	751
3	18	15	815	3	225	216	951	1	71	67	869	1	101	99	129		
4	6*	1	750	4	129	128	938	2	89	87	70	2	81	83	834		
H,21,2				5	46	47	43	3	14	14	872	3	112	113	808		
				6	106	110	11	4	102	98	22	4	83	83	108		
0	12	10	750	7	64	63	171	5	87	86	818	5	49	48	795		
1	22	20	785	8	74	73	867	6	149	147	99	6	26	28	929		
H,0,3				9	70	71	930	7	103	105	999	7	31	32	231		
				10	8*	7	229	8	17	17	96	8	35	37	126		
				11	34	37	38	9	33	33	85	9	17	18	102		
1	155	149	751	12	57	56	110	10	20	24	917	10	24	23	130		
2	210	213	751	H,4,3				11	27	27	802						
3	108	115	751					12	21	21	190	H,12,3					
4	41	40	751	0	45	39	500	H,8,3				0	8*	9	500		
5	110	106	751	1	42	38	29					1	36	39	830		
6	82	83	752	2	87	79	126	H,8,3				2	59	61	23		
7	107	108	751	3	111	107	161	0	103	105	1	3	124	122	957		
8	16	17	750	4	91	93	98	1	178	171	228	4	97	99	769		
9	8*	4	768	5	85	89	45	2	26	30	934	5	40	40	61		
10	18	18	752	6	92	91	796	3	55	55	760	6	32	35	73		
11	7*	3	240	7	52	53	788	4	19	21	171	7	8*	11	163		
12	7*	1	216	8	34	32	47	5	46	47	177	8	15	13	5		
13	21	18	753	9	63	67	148	6	115	116	766	9	31	29	68		
H,1,3				10	19	19	119	7	71	68	185	10	44	41	135		
				11	7*	11	857	8	88	88	877						
				12	38	37	131	9	51	51	146	H,13,3					
0	94	99	751	H,5,3				10	37	34	242						
1	83	82	62					11	50	49	120						
2	71	67	4					H,9,3				0	8*	5	754		
3	171	163	994	0	112	106	751					1	93	96	962		
4	103	105	831	1	13	13	158	H,9,3				2	66	68	52		
5	24	27	21	2	139	132	861	0	131	133	751	3	18	19	885		
6	82	83	184	3	180	176	36	1	66	64	93	4	14	13	235		
7	71	72	974	4	116	117	997	2	88	89	112	5	46	46	763		
8	52	53	63	5	92	91	214	3	114	117	863	6	29	28	984		
9	26	29	3	6	51	50	803	4	157	160	166	7	24	22	500		
10	70	72	31	7	25	24	110	5	86	84	172	8	21	23	36		
11	11	10	755	8	83	81	804	6	44	46	96	9	38	37	36		
12	41	40	78	9	21	20	984	7	72	75	915						
13	52	48	991	10	8*	15	917	8	41	43	915						

FO-FC LISTE FUER SPIREN (REIHENFOLGE: 10FO, 10FC, φ IN MILLICYCLE)

H,14,3				H,10,4				2 77 75 232				7 26 26 144			
0	8*	3	500	0	14	12	7	3	20	19	825	8	8*	10	962
1	23	25	113	1	78	82	1	4	34	42	868	9	41	42	5
2	20	20	936	2	112	107	1	5	43	39	125	H,9,4			
3	14	16	952	3	8*	5	11	7	57	56	787	0	29	29	249
4	30	31	184	4	87	83	1	8	42	40	851	1	91	90	897
5	33	32	15	5	98	96	1	9	44	41	83	2	69	65	881
6	23	25	978	6	27	25	3	10	46	45	820	3	128	123	804
7	10	6	172	7	31	31	2	H,5,4				4	26	24	93
8	7*	0	215	8	118	118	1	0	27	29	753	5	18	20	810
9	6*	5	65	9	23	22	3	1	73	72	86	6	23	24	802
H,15,3				10	26	28	2	2	45	46	222	7	22	22	209
0	74	77	751	11	7*	1	965	3	48	48	228	8	30	33	235
1	68	71	994	H,1,4				4	71	71	247	9	7*	5	219
2	38	36	871	0	131	133	751	5	66	67	835	H,10,4			
3	33	32	790	1	19	19	21	6	27	28	808	0	14	14	500
4	8*	5	894	2	52	46	913	7	32	31	31	1	91	89	223
5	18	19	176	3	45	44	809	8	44	47	787	2	20	19	983
6	7*	10	144	4	46	37	150	9	13	10	978	3	8*	12	24
7	22	22	119	5	44	45	247	10	16	14	159	4	26	26	870
8	23	20	213	6	70	68	113	H,6,4				5	16	16	205
H,16,3				7	45	41	218	0	8*	1	922	6	17	15	47
0	73	74	1	8	8*	6	879	1	24	26	52	7	26	27	94
1	16	14	248	9	18	20	811	2	80	80	211	8	23	19	118
2	28	27	800	10	7*	3	223	3	44	50	48	9	19	21	930
3	25	27	769	11	13	13	164	4	34	39	874	H,11,4			
4	36	37	77	H,2,4				5	63	63	964	0	75	78	752
5	7*	6	230	0	63	60	2	6	82	82	814	1	65	70	916
6	14	12	987	1	87	88	998	7	31	31	228	2	37	40	836
7	7*	8	813	2	73	69	48	8	65	66	852	3	15	16	866
H,17,3				3	37	36	225	9	71	72	84	4	38	35	74
0	17	13	249	4	48	52	120	10	14	11	938	5	14	15	236
1	14	16	185	5	61	56	753	H,7,4				6	19	22	766
2	30	29	953	6	83	80	101	0	76	70	751	7	32	31	95
3	29	31	906	7	54	51	766	1	44	51	213	8	44	43	751
4	29	28	870	8	63	62	931	2	51	55	241	H,12,4			
5	18	19	97	9	29	30	74	3	142	138	823	0	31	30	1
6	6*	2	856	10	43	45	854	4	16	13	82	1	62	64	84
H,18,3				H,3,4				5	53	49	762	2	22	21	51
0	32	31	500	0	158	157	751	6	25	24	249	3	24	21	974
1	50	52	914	1	42	44	207	7	25	25	129	4	39	41	956
2	7*	6	912	2	53	49	930	8	26	23	83	5	8*	4	785
3	10	13	920	3	56	63	861	9	11	11	150	6	30	32	218
4	10	8	758	4	45	43	773	10	21	20	219	7	20	20	81
H,19,3				5	30	29	195	H,8,4				H,13,4			
0	12	10	750	6	89	92	158	0	8*	3	20	0	24	26	750
1	14	16	751	7	20	22	114	1	40	39	203	1	24	22	761
2	19	22	209	8	11	8	779	2	34	39	221	2	35	34	18
H,20,3				9	17	18	101	3	95	99	906	3	29	31	967
0	38	39	2	H,4,4				4	27	26	105	4	27	29	26
1	88	83	23	0	38	39	2	5	41	41	56	5	7*	10	155
				1	88	83	23	6	14	12	838				

FO-FC LISTE FUER SPIREN (REIHENFOLGE: 10FO, 10FC, φ IN MILLICYCLE)

H,13,4				H,1,5				4 40 41 775				H,8,5			
6	18	20	111	0	8*	14	755	5	66	68	952	0	8*	5	996
7	27	25	72	1	8*	9	867	6	8*	7	76	1	24	23	70
H,14,4				2	104	100	41	7	43	42	142	2	21	22	158
0	49	45	1	3	55	53	975	8	43	42	142	3	15	13	876
1	50	48	922	4	48	49	70	H,5,5				4	18	18	106
2	12	15	114	5	45	44	902	0	34	32	250	5	18	20	181
3	14	12	65	6	24	25	980	1	29	29	826	6	34	36	789
4	17	21	18	7	32	33	58	2	22	21	43	H,9,5			
5	13	14	859	8	13*	20	862	3	24	34	806	0	37	36	752
6	25	26	769	H,2,5				4	16	19	830	1	28	29	854
H,15,4				0	53	52	1	5	37	37	4	2	17	16	89
0	18	15	250	1	44	43	794	6	20	19	12	3	20	20	980
1	7*	6	90	2	40	40	76	7	15	13	870	4	15	16	209
2	31	34	926	3	14	9	835	H,6,5				5	19	24	30
3	26	26	909	4	35	33	181	0	47	47	1	6	7*	5	250
4	27	31	962	5	8*	8	34	1	29	28	765	H,10,5			
5	10	10	953	6	13	15	131	2	41	44	136	0	15	12	4
H,16,4				7	43	54	136	3	71	67	950	1	21	21	78
0	21	21	500	8	15	17	248	4	8*	5	65	2	16	17	811
1	7*	11	190	H,3,5				5	54	53	953	3	19	19	980
2	24	26	950	0	35	35	751	6	37	38	227	4	8*	13	946
3	21	22	22	1	35	32	824	7	35	34	224	5	8*	19	223
H,0,5				2	77	76	43	H,7,5				H,11,5			
1	58	56	752	3	100	98	922	0	25	26	751	0	9*	22	751
2	20	11	755	4	33	34	95	1	31	29	83	1	21	19	14
3	8*	6	750	5	27	27	998	2	21	21	19	2	31	34	29
4	37	33	751	6	9*	15	89	3	16	19	944	3	26	27	44
5	26	23	751	7	10*	13	933	4	8*	1	94	4	23	22	755
6	52	54	752	8	7*	8	853	5	23	25	86	H,12,5			
7	28	25	753	H,4,5				6	7*	5	976	0	16*	21	0
8	25	32	751	0	87	86	1	7	7*	8	178	1	9*	24	105
				1	15	11	214					2	7*	16	170
				2	33	36	127								
				3	46	42	71								

4.9 BIJVOET-PAARE

HKL	SPIREN	1	11	2	1	1254.03	18.4504
HKL	SPIREN	1	-11	2	1	1247.13	18.4889
HKL	SPIREN	1	-11	-2	1	1191.70	18.1742
HKL	SPIREN	1	11	-2	1	1278.23	18.5052
HKL	SPIREN	1	13	2	1	2546.12	21.7881
HKL	SPIREN	1	-13	2	1	2381.47	21.6562
HKL	SPIREN	1	-13	-2	1	2501.44	21.6423
HKL	SPIREN	1	13	-2	1	2362.16	21.6208
HKL	SPIREN	1	13	4	1	3263.75	23.1997
HKL	SPIREN	1	-13	4	1	3080.07	22.8893
HKL	SPIREN	1	-13	-4	1	3226.73	22.9417
HKL	SPIREN	1	13	-4	1	3008.69	22.8627
HKL	SPIREN	1	7	6	1	2998.84	32.0448
HKL	SPIREN	1	-7	6	1	3053.94	32.1538
HKL	SPIREN	1	-7	-6	1	3061.69	31.9921
HKL	SPIREN	1	7	-6	1	3042.93	32.1574
HKL	SPIREN	1	13	10	1	1326.52	35.2334
HKL	SPIREN	1	-13	10	1	1371.30	35.7012
HKL	SPIREN	1	-13	-10	1	1364.02	35.0299
HKL	SPIREN	1	13	-10	1	1351.25	35.8755
HKL	SPIREN	1	7	16	2	786.34	27.6757
HKL	SPIREN	1	-7	16	2	817.68	28.3765
HKL	SPIREN	1	-7	-16	2	761.02	28.0184
HKL	SPIREN	1	7	-16	2	800.99	28.3901
HKL	SPIREN	1	7	18	2	975.76	34.3707
HKL	SPIREN	1	-7	18	2	1047.17	34.9872
HKL	SPIREN	1	-7	-18	2	998.97	34.6089
HKL	SPIREN	1	7	-18	2	967.85	35.1899
HKL	SPIREN	1	7	2	3	464.39	17.4064
HKL	SPIREN	1	-7	2	3	491.92	17.5500
HKL	SPIREN	1	-7	-2	3	511.81	17.5822
HKL	SPIREN	1	7	-2	3	533.05	17.6119
HKL	SPIREN	1	2	8	3	864.53	26.0535
HKL	SPIREN	1	-2	8	3	991.69	26.1299
HKL	SPIREN	1	-2	-8	3	940.08	26.7135
HKL	SPIREN	1	2	-8	3	938.58	26.5664
HKL	SPIREN	1	6	14	3	993.59	19.1361
HKL	SPIREN	1	-6	14	3	956.31	19.2828
HKL	SPIREN	1	-6	-14	3	991.23	19.5033
HKL	SPIREN	1	6	-14	3	942.92	19.4547
HKL	SPIREN	1	1	8	5	890.96	27.0479
HKL	SPIREN	1	-1	8	5	783.55	27.1234
HKL	SPIREN	1	-1	-8	5	815.87	28.2307
HKL	SPIREN	1	1	-8	5	789.06	29.1099

5. Literaturverzeichnis

- 1a International Tables for X-Ray Crystallography { Vol.1 (1969)
1b The Kynoch Press { Vol.2 (1972)
1c Birmingham { Vol.3 (1968)
- 2 A.L. Patterson (1935), Z. Krist. 90, 517.
3 D. Harker , J.S. Kasper (1948), Acta Cryst. 1, 70.
4 J. Karle , I.L. Karle (1947), J. Chem. Phys. 15, 764.
5 J.S. Kasper , C.M. Lucht , D. Harker (1950), Acta Cryst. 3, 436.
6 J. Karle , H. Hauptman (1950), Acta Cryst. 3, 181.
7 A.J.C. Wilson (1942), Nature 150, 152.
8 H. Hauptman , J. Karle (1956), Acta Cryst. 9, 45.
9 F.R. Ahmed (Editor) (1970), Crystallographic Computing
Munksgaard , Copenhagen.
- 10 C. Giacovazzo (1974), Acta Cryst. A30, 390.
11 C. Weeks , H. Hauptman (1970), Z. Krist. 131, 437.
12 H. Hauptman (1972), Crystal Structure Determination
Plenum Press , New York.
- 13 W. Cochran , M.M. Woolfson (1955), Acta Cryst. 8, 1.
14 H. Hauptman (1972), Z. Krist. 135, 1.
15 J. Karle , H. Hauptman (1956), Acta Cryst. 9, 635.
16 J. Karle , I.L. Karle (1966), Acta Cryst. 21, 849.
17 G. Germain , P. Main , M.M. Woolfson (1970),
Acta Cryst. B26, 274.
18 G. Germain , P. Main , M.M. Woolfson (1971),
Acta Cryst. A27, 368.
19 J.P. Declerq , G. Germain , P. Main , M.M. Woolfson (1973),
Acta Cryst. A29, 231.
20 G. Allegra , A. Colombo (1974), Acta Cryst. A30, 727.
21 P.A. Vaughan (1958), Acta Cryst. 11, 111.
22 H. Hauptman (1964), Acta Cryst. 17, 1421.
23 H. Hauptman , J. Fisher , H. Hancock , D. Norton (1969),
Acta Cryst. B25, 811.
24 J.M. Stewart , G.J. Kruger , H.L. Ammon , C. Dickinson ,
S.R. Hall (1972), Computer Science Center ,
University of Maryland.
- 25 H. Hauptman (1974), Acta Cryst. A30, 472.
26 H. Schenk (1974), Acta Cryst. A30, 477.
27 H. Hauptman (1976), Acta Cryst. A32, 934.

- 28 G. Tsoucaris (1970), Acta Cryst. A26, 492.
- 29 J.M. Bijvoet (1949), Kon. Nederl. Akad. Wet. B52, 313.
- 30 W. Hoppe , R. Mason (Editors) (1972), Advances in Structure Research by Diffraction Methods, Volume 4 , Pergamon Press , New York & Vieweg , Braunschweig.
- 31 D. Coster , K.S. Knol , J.A. Prins (1930), Z. Phys. 63, 345.
- 32 O. Kennard , D.G. Watson , W.G. Town (1972), J. Chem. Ed. 12, 14.
- 33 W.C. Hamilton (1965), Acta Cryst. 18, 502.
- 34 H. Hope , U. de la Camp (1969), Nature 221, 54.
- 35 J.W. Moncrief , S.P. Sims (1969), Chem. Comm., 914.
- 36 S. Neidle , D. Rogers (1970), Nature 225, 376.
- 37 W.E. Thiessen , H. Hope (1970), Acta Cryst. B26, 554.
- 38 D.W. Engel , K. Zechmeister , M. Röhrli , F. Brandl , P. Narayanan , W. Hoppe (1971), Nature Phys. Sci. 229, 28.
- 39 J.B. Hendrickson (1961), J. Am. Chem. Soc. 83, 4537.
- 40 J.B. Hendrickson (1964), J. Am. Chem. Soc. 86, 4854.
- 41 W. Dreißig (1969), Dissertation , FU Berlin.
- 42 F.H. Allen , D. Rogers , P.G.H. Troughton (1971)
Acta Cryst. B27, 1325.
- 43 R. Hänsel , A. Pelter (1971), Pharm. Z. 23, 822.
- 44 G. Snatzke , R. Hänsel (1968), Tetr. Lett. 15, 1797.
- 45 R. Hänsel , A. Pelter , J. Schulz , C. Hille (1976),
Chem. Ber. 109, 1617.
- 46 H. Hauptman (1972), Crystal Structure Determination
Plenum Press , New York.
- 47 C.W. Burnham : aus H.H. Onken (1964), Manual for some Computer Programs for X-Ray Analysis , Cambridge , Massachusetts.
- 48 P. Engel , W. Nowacki (1971), Z. Krist. 134, 180.
- 49 P. Engel , W. Nowacki (1972), Z. Krist. 136, 437.
- 50 A. Yoshino , W. Nowacki (1972), Z. Krist. 136, 66.
- 51 P. Engel , W. Nowacki (1972), Z. Krist. 136, 453.
- 52 A. Domenicano , P. Mazzeo , A. Vaciago (1975), X. IUC Congress
Amsterdam , Abstract O6.1-49
- 53 A. Domenicano , A. Vaciago , C.A. Coulsen (1975),
Acta Cryst. B31, 221.
- 54 F.W. Bachelor , S. Ito (1973), Canad. J. Chem. 51, 3626.
- 55 K.H. Gensch , H. Smalla , Privatmitteilung.
- 56 R. Gitany , G.D. Anderson , R.S. McEwen (1974),
Acta Cryst. B30, 1900.
- 57 C. Altona , H.J. Geise , C. Romers (1968), Tetr. 24, 13.

- 58 F. Bohlmann , T. Burkhardt , C. Zdero (1973), Naturally
Occurring Acetylenes , Academic Press , London.
- 59 F. Bohlmann , C. Arndt , H. Bornowski , K.M. Kleine , P. Herbst
(1964), Chem. Ber. 97, 1179.
- 60 J. Kroon , J.A. Kanters , J.G.C.M. Van Duijneveldt-van de
Rijdt , F.P. Van Duijneveldt , J.A. Vliegthart (1975),
J. Mol. Struc. 24, 109.
- 61 D.T. Cromer , D. Liberman (1970), Los Alamos Scientific Labora-
tory , University of California , Report LA 4403 UC-34.
- 62 S. Parthasarathy , R. Srinivasan (1964), Acta Cryst. 17, 1400.
- 63 S. Parthasarathy (1967), Acta Cryst. 22, 98.
- 64 D.W. Engel (1972), Acta Cryst. B28, 1496.

Ganz besonders gilt mein Dank dem so früh verstorbenen Prof. Dr. K. Plieth , insbesondere was die finanzielle Seite betrifft. Leider konnte er den Abschluß dieser Arbeit nicht mehr erleben.

Ebenfalls danke ich den Herren Professoren Ruban und Dietrich für viele Anregungen.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Kristallographie möchte ich für die viele Kleinarbeit danken , die die Durchführung dieser Arbeit doch sehr erleichtert hat.

Lebenslauf

Am 19. April 1944 wurde ich , Volker Zabel , als Sohn des Textilkaufmannes Werner Zabel und seiner Ehefrau Hildegard , geb. Pirnack , in Buckow/Märk. Schweiz , geboren.

Von 1950 an besuchte ich mehrere Schulen und legte 1963 an der Sophie - Scholl - Schule in Berlin-Schöneberg mein Abitur ab. Im Sommersemester 1963 begann ich an der Freien Universität Berlin das Studium der Mineralogie und Chemie. Nach bestandener Vordiplomprüfung im Frühjahr 1966 unterbrach ich mein Studium an der FU Berlin und ging von September 1967 bis zum Herbst 1968 an das Imperial College , London. Für diesen Aufenthalt erhielt ich das D.I.C. - Diplom. An die FU Berlin zurückgekehrt, bestand ich im Mai 1970 die Diplomprüfung.

Im darauffolgenden Jahr begann ich unter der Leitung von Prof. Dr. K. Plieth eine Doktorarbeit. Nach dem Tod meines Doktorvaters im Jahr 1973 wurde die vorliegende Arbeit begonnen.

difo-druck · 8600 bamberg
untere königstraße 30